Kryoskopische Bestimmungen bei tiefen Temperaturen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

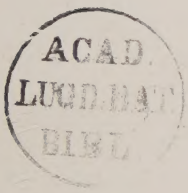
der

Universität Leipzig

vorgelegt von

Max Niescher

aus **Chemnitz.**



Weida i. Th.
Druck von Thomas & Hubert
Spezialdruckerei für Dissertationen
1909.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Beckmann und **Hantzsch.**

Leipzig, den 14. Dezember 1909.

Der Procancellar.

Rohn.

Meinen Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimrat Professor Dr. E. Beckmann,

der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab, sage ich auch an dieser Stelle für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank.

Zu besonderem Danke bin ich auch

Herrn Privatdozent Dr. phil. P. Waentig

verpflichtet für seine stetige liebenswürdige Unterstützung, die er mir während des Verlaufs meiner Arbeiten zuteil werden ließ.

Inhaltsangabe.

Seite

1. Einleitung 7
2. Allgemeines über Versuchsanordnung und Meßverfahren zur Messung von Gefrierpunkt und Leitfähigkeit der Lösungen 10
   a) Das Widerstandsthermometer 10
   b) Die thermometrische Einrichtung 11
   c) Die Meßbrücke 11
   d) Messung der Leitfähigkeit 20
   e) Berechnung der Konstanten-Werte 20
   f) Die Berechnung der Leitfähigkeit 21
3. Kryoskopische Untersuchungen an einigen tiefschmelzenden organischen Lösungsmitteln . . . 23
   a) Versuchsanordnung und Untersuchungsmethoden 23
   b) Molekulargewichtsbestimmungen in gefrierendem Tetrachlorkohlenstoff 26
      Latente Schmelzwärme desselben 27
   c) Molekulargewichtsbestimmungen in gefrierendem Pyridin . . 27
      Latente Schmelzwärme desselben 29
   d) Molekulargewichtsbestimmungen in gefrierendem Chloroform . 29
      Latente Schmelzwärme desselben 33
   e) Molekulargewichtsbestimmungen in gefrierendem Äther . . . 33
      Latente Schmelzwärme desselben 34
4. Gefrierpunktserniedrigungen und Leitfähigkeitsmessungen in den verflüssigten Halogenwasserstoffen und in Schwefelwasserstoff 35
   A. Jodwasserstoff 37
      a) Darstellung des Jodwasserstoffs 37
      b) Methodisches zur Kryoskopie und zur Leitfähigkeitsmessung in Jodwasserstoff 39
      c) Versuche mit Jodwasserstoff 44
         Latente Schmelzwärme von Jodwasserstoff 49
   B. Bromwasserstoff 49
      a) Darstellung von Bromwasserstoff 49
      b) Versuche mit Bromwasserstoff 51
         Latente Schmelzwärme von Bromwasserstoff 56

C. Chlorwasserstoff 56
a) Darstellung von Chlorwasserstoff 56
b) Versuche mit Chlorwasserstoff 57
Latente Schmelzwärme von Chlorwasserstoff 63
D. Schwefelwasserstoff 63
a) Darstellung von Schwefelwasserstoff 63
b) Versuche mit Schwefelwasserstoff 65
Latente Schmelzwärme von Schwefelwasserstoff 69
5. Zusammenstellung der bei Schwefelwasserstoff und den Halogenwasserstoffen erhaltenen Resultate 70
6. Der anormale Gang der molekularen Leitfähigkeit . . 74
Zusammenfassung 76

Einleitung.

Molekulargewichtsbestimmungen bei tieferen Temperaturen auszuführen als bei -40° C ist mit Hilfe von Pentan- und Toluolthermometern nicht sehr genau möglich.[1]) Diese Thermometer haben den Nachteil, daß Pentan und auch Toluol bedeutend stärker wie Quecksilber an den Wänden der Kapillare haften. Der Meniskus wird dadurch verzerrt, und wenn die Abkühlung der Thermometer nicht äußerst langsam vorgenommen wird, reißt sehr oft der Faden. Auf diese Weise gestalten sich die Versuche sehr zeitraubend. Bei zu schneller Abkühlung bilden sich auch oft in der Thermometerkugel Gasblasen, die zu ihrer Entfernung längeres Erwärmen nötig machen. Ein großer Übelstand besteht noch darin, daß die Thermometerflüssigkeiten von etwa -50° C an dickflüssig werden und dann langsam auf kleine Temperaturänderungen reagieren.

Wird reines Pentan als Thermometerflüssigkeit verwendet, so zeigen sich von etwa -60° C an fast regelmäßig flockige Niederschläge, während ein von Kahlbaum geliefertes Präparat klar bleibt. Holborn[2]) erklärt dieselben daher, daß es eine einfache Zusammensetzung besitzt und deshalb leichter gefriert, als ein durch fraktionierte Destillation resultierendes Gemisch vieler Verbindungen.

Aus oben genannten Gründen ist es auch zwecklos, Thermometer mit $^1/_{100}{}^{\circ}$-Teilung zu verwenden, andrerseits ist man bei in $^1/_{10}{}^{\circ}$ geteilten Thermometern auf größere Temperaturdifferenzen angewiesen, um Fehler in der Ablesung einzu-

[1]) E. Beckmann, Zeitschr. f. physik Chem. **65**, 326 (1908).
[2]) Holborn, Ann. d. Physik 1901, 4, F. 6.

schränken. Dies bringt jedoch wieder einen anderen Nachteil mit sich. Um große Temperaturdifferenz zu erzielen, müßten relativ große Einwürfe der zu untersuchenden Substanz gemacht werden. Bei tiefen Temperaturen nimmt die Löslichkeit aber sehr stark ab, und auch die Lösungsgeschwindigkeit vermindert sich, sodaß viele Stoffe von der Untersuchung ausgeschaltet werden.

Um zu zeigen, wie wenig gut die Einstellungen bei einem Pentanthermometer sind, sei ein Gefrierversuch mit Chloroform hier mitgeteilt, der unter den üblichen Bedingungen für kryoskopische Bestimmungen bei konstant gehaltener Badtemperatur ausgeführt wurde.

Temperatur bei Beginn des Gefrierens	Einstellung des Thermometers
— 61,60	— 60,95
— 62,15	— 61,01
— 61,80	— 60,72
— 61,50	— 60,70

Der Gefrierapparat wurde jetzt mit dem Thermometer zwei Stunden in einem Kältebad belassen und dann die Bestimmung unter den gleichen Bedingungen wie oben fortgesetzt. Es ergaben sich nun folgende Werte:

Temperatur bei Beginn des Gefrierens	Einstellung des Thermometers
— 60,45	— 59,68
— 60,00	— 59,55

Plötzlich zeigte sich eine Gasblase, zu deren Entfernung das Thermometer auf Zimmertemperatur gebracht werden mußte. Nach langsamem Abkühlen wurden folgende Einstellungen gefunden:

Temperatur bei Beginn des Gefrierens	Einstellung des Thermometers
— 61,70	— 60,93
— 62,00	— 61,12
— 61,70	— 60,90
— 61,70	— 60,85

Aus den oben berichteten Zahlen ist deutlich ersichtlich, wie wenig genau die einzelnen Einstellungen übereinstimmen. Für das Arbeiten mit kleinen Substanzmengen sind diese Pentanthermometer in der Ausführung, wie sie jetzt im Handel sind, also nicht geeignet.

Diese Versuche führten dazu, eine Methode für tiefe Temperaturen auszuarbeiten, die gestattet, kleine Temperaturänderungen mit einer für kryoskopische Zwecke genügenden Genauigkeit zu messen. Und zwar schienen für diesen Zweck Platinwiderstandsthermometer sehr geeignet. Zufolge ihrer geringen Kapazität folgen diese Thermometer sehr schnell jeder Temperaturänderung. Da die Empfindlichkeit der Meßinstrumente (Galvanometer) sehr groß ist, lassen sich leicht kleine Temperaturdifferenzen feststellen.

Allgemeines über Versuchsanordnung und Meßverfahren von Gefrierpunkt und Leitfähigkeit der Lösungen.

a) Das Platinwiderstandsthermometer.

Widerstandsthermometer zur Messung von Gefrierpunktserniedrigungen resp. Siedepunktserhöhungen sind schon verschiedentlich angewendet worden; so von H. T. Barnes, E. H. Archibald und Mc. Jntosh,[1]) Arthur A. Noyes und Charles G. Abbot,[2]) Joh. Georg Leonhardt Stern.[3])

Von der Firma Heraeus in Hanau wird ein Platinwiderstandsthermometer in den Handel gebracht, das sich für die Messungen als gut geeignet erwies.

Der Platinwiderstand aus reinem Platindraht ist bei diesem Thermometer auf ein Stäbchen aus Quarzglas aufgewickelt. Über dieses Stäbchen ist ein dünnwandiges Quarzglasröhrchen geschoben und dicht aufgeschmolzen, sodaß der Widerstandsdraht, in Quarzglas eingebettet, nahe der Oberfläche zu liegen kommt. Die Fortsetzung des Quarzglasröhrchens dient als Schutz der Zuleitungsdrähte, die aus Silber bestehen und deren Berührung dadurch verhindert wird, daß der eine Draht in einer Quarzkapillare zur Klemmschraube geführt ist. Die Länge des Thermometers beträgt etwa 35 cm, während es einen Durchmesser von etwa 4 mm besitzt; die Platindrahtwicklung ist 4 cm lang.

---

[1]) Americ. chem. Society **27,** 47 (1905).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **23,** 65 (1897).
[3]) Ebenda, **65,** 67 (1909).

Die Montierung des Platindrahtes kann ebenso gut auf Platineinschmelzglas geschehen, da Quarzglas nur bei hohen Temperaturen nötig ist, wodurch sich das Thermometer etwas verbilligt. Dann ist es auch vorteilhaft, um das ganze Thermometer stabiler zu machen, ein weiteres nicht zu dünnwandiges Glasrohr zur Führung der Drähte zu verwenden. Ein Thermometer in dieser Ausführung ist in Figur I dargestellt.

Fig. I.

Die Montierung der Klemmen, die zum Festhalten der das Thermometer mit den Meßinstrumenten verbindenden Drähte dienen, ist ebenfalls aus der Figur I deutlich ersichtlich. Sie erfolgte in dieser Weise, um gegebenenfalls dicht neben dem Widerstandsthermometer ein gewöhnliches Thermometer anbringen zu können (vergl. hierzu S. 39).

Der Widerstand des Thermometers beträgt bei 0^0 genau 25 Ohm.

b) Die thermometrische Einrichtung.

In dem folgenden sei die thermometrische Anordnung an der Hand von Figur II wiedergegeben.

Das Meßprinzip war dasjenige der Wheatstoneschen Brücke.

c) Die Meßbrücke Bt

bestand, wie üblich, aus einem 1 m langen Platindraht von 13,26 Ohm Widerstand; sie war in besonders sorgfältiger Ausführung von der Firma Fritz Köhler in Leipzig geliefert worden. Der Zeiger des Schleifkontaktes war mit einer Lupe versehen, die das genaue Ablesen der Lage des Zeigers auf der Skala ermöglichte. An den Draht der Meßbrücke waren links und rechts an den Enden je 4000 Ohm Widerstand in Form zweier gut isolierter bifilar gewickelter Spulen W_1 und W_2 angeschaltet. Als Widerstandsdraht war Manganindraht

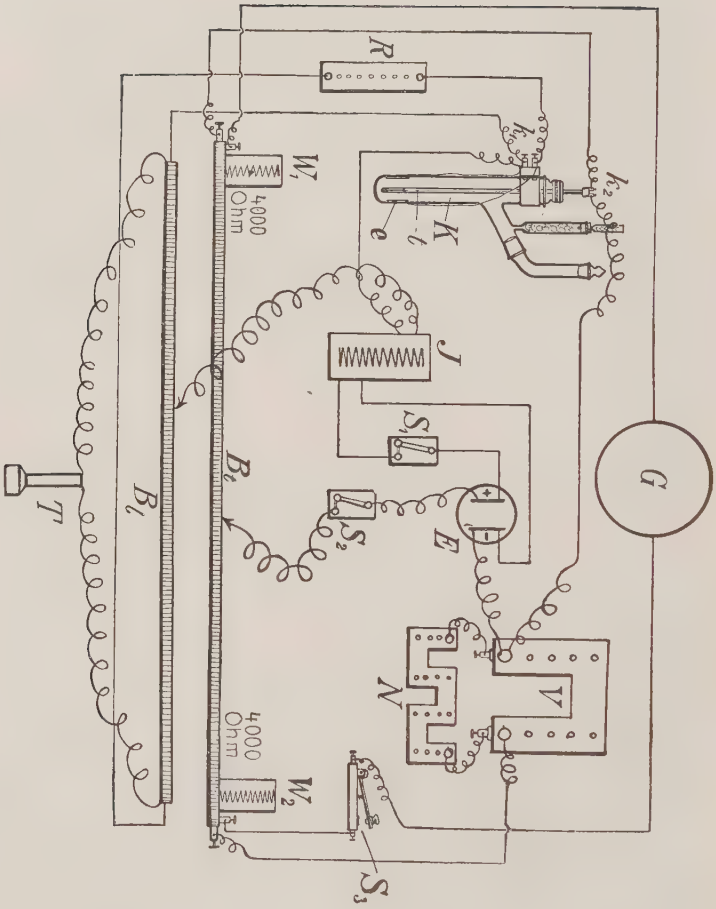


Fig. 11.

verwendet worden, da dessen Temperaturkoeffizient bekanntlich verschwindend klein ist. Verband man die weiteren Teile der Brückenanordnung mit den Klemmen hinter den Widerständen, so addierten sich diese noch als Ballastwiderstände an die Brückenzweige, wodurch die Empfindlichkeit der Einstellung auf der Brücke in ganz erheblichem Maße gesteigert wurde. Es war aber durch weitere Klemmen, die auf der Zeichnung der Übersichtlichkeit halber fortgelassen sind, auch möglich, die Brücke mit nur dem halben (2000 Ohm) oder keinem Ballastwiderstand zu verwenden. Für die später beschriebenen Versuche kommt nur die Brückenanordnung mit den Ballastwiderständen von beiderseitig 4000 Ohm zur Verwendung. Als Vergleichswiderstand (siehe Figur II) diente ein Rheostat V, dem ein zweiter Rheostat N von hohem Widerstand parallel geschaltet werden konnte. Diese Anordnung ermöglichte es, die Größe des Vergleichswiderstandes durch Veränderung des Widerstandes im Nebenschluß um sehr kleine Beträge zu ändern, was aus später anzuführenden Gründen notwendig ist. An die Enden der Brücke war ein Desprez-D'Arsonal-Spiegelgalvanometer G angeschaltet, das als Nullinstrument verwendet wurde. Da die Ablesung des Galvanometers die teilweise Verdunkelung des Zimmers erforderlich macht und seine Anschaffung und Aufstellung Kosten verursacht bezw. Platz beansprucht, so wurden Versuche angestellt, das Telephon als Nullinstrument zu verwenden. Das bei Anwendung hoher Ballastwiderstände erzielte Minimum war jedoch zu breit gezerrt, um ausreichend genaue Ablesung zu ermöglichen. Betrugen diese Widerstände 4000 Ohm, so war das Minimum über die ganze Brücke ausgedehnt. Durch Versuche ergab sich, daß bei seitlicher Anschaltung von je 200 Ohm das Minimum noch deutlich innerhalb eines Millimeters zu regulieren war. Wie eine Bestimmung zeigte (bezüglich der Art der Ausführung dieser Messung vergleiche die späteren Ausführungen S. 18ff.), die bei $+ 6^0$ in gefrierendem Benzol ausgeführt wurde, entsprach unter diesen Umständen 1 mm 0,034.

Die einzelnen Bestimmungen, die mit Toluol als gelöstem Stoff ausgeführt wurden, seien nachfolgend angegeben:

mm bezeichne die Anzahl Millimeter, um welche die Brücke verschoben werden mußte, Δ die diesen entsprechenden Grade.

C sei die Konzentration pro 100 g Lösungsmittel, g die eingelassenen Flüssigkeitsmengen.

g	C	Δ	mm	1 mm = °
0,1940	1,21	0,699	20,3	0,03441
0,3916	2,45	1,410	41,0	0,03439
0,5671	3,54	2,043	60,4	0,03380
0,8458	5,29	3,045	90,7	0,03358

1 mm = 0,034°.

Diese Genauigkeit würde für Bestimmungen genügen, bei denen eine große Löslichkeit der zu untersuchenden Substanzen in den betreffenden Lösungsmitteln stattfindet. Nun ist bei tiefen Temperaturen, wie schon oben erwähnt, die Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit sehr klein, deshalb wurden bei allen folgenden Messungen das Galvanometer als Nullinstrument verwendet.

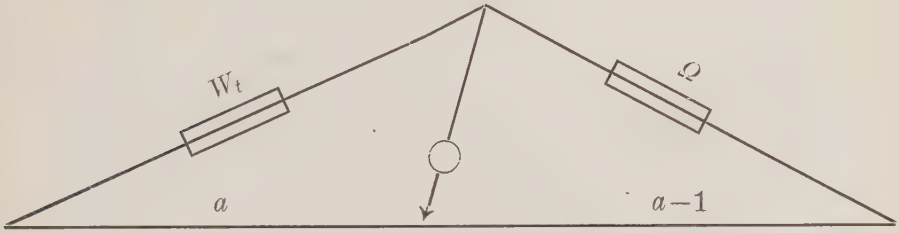
Es ist aber wohl möglich, daß man bei Verwendung eines Materials zum Thermometer mit größerem Temperaturkoeffizient auch mit dem Telephon genügend genau messen kann. Gewisse Eisenarten scheinen hierzu geeignet. Infolge Schwierigkeiten, die sich der Herstellung von Eisenwiderstandsthermometern entgegenstellten, konnte dies noch nicht untersucht werden.

Als Stromquelle diente ein Akkumulator E, dessen Klemmen einmal mit dem Schleifkontakt der Meßbrücke, das andere Mal mit einer Klemme des Vergleichswiderstandes N verbunden waren. Das vorhin beschriebene Platinwiderstandsthermometer (mit den Klemmen k_2), welches den vierten Zweig der Meßbrückenanordnung bildete, befand sich in einem Gefrierrohr K von der in der Figur gezeichneten Form und war bis ca. $^1/_2$ cm über das Ende der Wickelung mit der Untersuchungsflüssigkeit bedeckt. Die Beschreibung der Einzelheiten

am Gefriergefäß wird später an der Hand einer besonderen Figur folgen.

Das Gefrierrohr konnte, wie später dargelegt werden wird, auch zu Messungen der Leitfähigkeit der in ihm enthaltenen Lösungen verwandt werden. Zu diesem Zwecke waren in dem unteren Teil des Gefrierrohres an zwei gegenüberliegenden Stellen der Innenwand zwei Platindrahtnetzelektroden e aufgeschmolzen, deren Ableitungsdrähte, mit dünnem Gummischlauch isoliert, zu zwei an dem oberen Teil des Gefäßes montierten Klemmen k, führten. Die Strecke zwischen den beiden Elektroden bildete einen Zweig einer zweiten Wheatstoneschen Brückenanordnung, die mit der Meßbrücke B_t und dem Telephon T, dem Rheostaten R als Vergleichswiderstand, mit dem Induktorium J als Stromquelle dazu diente, die Leitfähigkeit der in dem Gefäß K befindlichen Flüssigkeit zu bestimmen. Die Ausschalter S_1 und S_2 ermöglichten es, dasselbe Element als Stromquelle für die Anordnung zur Temperaturmessung und für diejenige zur Leitfähigkeitsmessung zu verwenden. Da der Schleifkontakt auf dem Draht der Meßbrücke B_t dauernd auflag, so war noch in den Stromkreis für die Temperaturmessung ein Taster S_3 mit Platinkontakt eingeschaltet.

Um nun mit dieser Versuchsanordnung Messungen ausführen zu können, war es nötig, den Gradwert von 1 mm der Meßbrücke B_t zu bestimmen, d. h. diejenige Temperaturänderung am Platinthermometer, die einer Verschiebung des Schleifkontaktes auf der Meßbrücke um 1 mm entspricht. Dieser Wert wird nicht auf der ganzen Brücke der gleiche sein, sondern zwischen zwei Werten links und rechts der Meßbrücke schwanken. Die folgende Rechnung diene zur Bestimmung der Gesamtdifferenz.



W_t sei der Widerstand des Platinwiderstandsthemometers. Ω stelle den Vergleichswiderstand dar, der, da er aus zwei parallel geschalteten Widerständen besteht, nach folgender Formel zu berechnen ist:

$$\frac{1}{\Omega} = \frac{1}{\Omega_1} + \frac{1}{\Omega_2} \quad \text{oder} \quad \Omega = \frac{\Omega_1 \cdot \Omega_2}{\Omega_1 + \Omega_2}$$

wenn man mit Ω_1 und Ω_2 die Einzelwiderstände, Ω den insgesamt sich ergebenden Widerstand bezeichnet.

Der Widerstand des Thermometers ist nach Holborn[1])

$$W_t = W_o (1 + \alpha t + \beta t^2),$$

worin $\alpha = 0{,}003966$, $\beta = -0{,}000000582$.

Die Änderung des Widerstandes für eine sehr kleine Temperaturdifferenz wird dann sein

$$\frac{d W_t}{dt} = W_o (\alpha + 2\beta t).$$

Ferner ist, wenn a den Bruchteil der ganzen Brücke von links bis zur Stellung des Schleifkontaktes bei Stromlosigkeit im Galvanometerzweig bedeutet

$$W_t = \Omega \frac{a}{1 - a}$$

und die Änderung des Widerstandes W_t, der einer sehr kleinen Verschiebung des Schleifkontaktes um d_a entspricht.

$$\frac{d W_t}{da} = \Omega \frac{1}{(1-a)^2}$$

Nun ist

$$\frac{da}{dt} = \frac{d W_t}{dt} \Big/ \frac{d W_t}{da}$$

$$= \frac{W_o (\alpha + 2\beta t) (1-a)^2}{\Omega}.$$

Da in die Brücke Vorschaltwiderstände von 2 mal 4000 Ohm eingerechnet werden müssen, der Brückendraht selbst aber nur

[1]) Ann. d. Physik **4**, F. 6 (1901).

13,3 Ohm Widerstand hat, wie durch Messung festgestellt wurde, kann a nur schwanken zwischen

$$\frac{4000}{8013{,}3} \quad \text{und} \quad \frac{4013{,}3}{8013{,}3}$$

d. h. zwischen

$$0{,}4992 \quad \text{und} \quad 0{,}5009$$

und $1-a$ schwankt zwischen

$$0{,}5009 \quad \text{und} \quad 0{,}4992$$

und $(1-a)^2$ zwischen

$$0{,}2509 \quad \text{und} \quad 0{,}2493.$$

Auf der Meßbrücke entsprechen 100 cm 13,3 Ohm Widerstand, 1 mm entspricht daher 0,0133 Ohm Widerstand.

Bei der Verschiebung um 1 mm ist

$$da = \frac{0{,}0133}{8013{,}3.}$$

Da nun der Temperaturkoeffizient des Thermometers, sein Widerstand bei 0° und die Größe des Vergleichswiderstandes bekannt sind, so läßt sich der Gradwert für die Extreme des Meßdrahtes berechnen, wenn man in die Gleichung

$$dt = \frac{da}{W_o\,(a+2\beta t)} \frac{\Omega}{(1-a)^2}$$

für $(1-a)^2$ einmal 0,2509 das andere Mal 0,2493 einsetzt.

Die Differenz zwischen den Extremen wird sehr klein sein. Die nachfolgenden Zeilen mögen die Zahlenangaben für einen einzelnen Fall wiedergeben. Wählt man als Temperaturbereich den Gefrierpunkt des Benzols, also etwa $+6°$, so findet man, wie später ausführlich beschrieben wird, den Vergleichswiderstand zu 25,31 Ohm, dann gilt einmal

$$dt = \frac{\frac{0{,}0133}{8013{,}3 \cdot 25{,}31}}{25\,[10{,}003966 + 2\,(= 0{,}000\,000\,582 \cdot 6)] \cdot 0{,}2509}$$

$$\mathbf{1\ mm = 0{,}00169°}$$

und das andere Mal anstatt 0,2509 im Nenner 0,2493 eingesetzt

$$\mathbf{1\ mm = 0{,}00170°.}$$

Der Fehler, der durch Nichtbeachtung der Differenz zwischen den beiden Werten entsteht, ist praktisch zu übersehen.

Wie die Rechnung oben ergab, beträgt der Gradwert von 1 mm der Brücke bei $+6^0$ $0{,}0017^0$. Um zu prüfen, ob derselbe Wert auch durch Ausführung einer praktischen Bestimmung erhalten werden könne, wurde in das Gefrierrohr K (Figur II) eine Flüssigkeit von bekannter Molekulardepression z. B. Benzol gebracht, und unter den bekannten Vorsichtsmaßregeln zum Gefrieren gebracht. Zur Feststellung des Zeitpunktes, in dem das Ausfrieren erfolgte, war dicht neben das Platinwiderstandsthermometer ein gewöhnliches Beckmannthermometer in die Flüssigkeit gebracht. Es wurde nun durch Regulierung des Vergleichswiderstandes V und des Nebenschlusses N erzielt, daß bei möglichst weiter Rechtsstellung des Schleifkontaktes auf der Brücke B_t (siehe Figur II) das Galvanometer bei Stromschluß (Niederdrücken des Tasters) keinen Ausschlag mehr gab. Das Benzol wurde darauf wieder aufgetaut und nun bei unverändertem Vergleichswiderstand und Nebenschluß die Einstellung des Schleifkontaktes auf der Meßbrücke, für Stromlosigkeit im Galvanometer, beim Gefrierpunkt des Benzols mehrfach wiederholt und dabei die Einstellung des Schleifkontaktes auf der Skala der Brücke abgelesen. Dann wurde eine Substanz von bekanntem Molekulargewicht in dem Benzol in der üblichen Weise zur Lösung gebracht und nun wiederum beim Gefrierpunkt der Lösung die Einstellung des Schleifkontaktes auf der Meßbrücke für Stromlosigkeit ermittelt. Wiederholte man die Operation unter erneutem Zusatz des Stoffes von bekanntem Molekulargewicht mehrmals, so konnte, da die durch den gelösten Stoff hervorgerufenen Gefrierpunktsdepressionen aus Molekulardepressionen des Benzols und Molekulargewicht des gelösten Stoffes bestimmbar waren, der Gradwert von 1 mm der Meßbrücke berechnet werden. Diese Bestimmung ergab für Benzol, also bei $+6^0$ einen Gradwert von $0{,}0017^0$ für einen Millimeter. Wie man sieht, stimmen der praktisch gefundene Gradwert und der durch theoretische Erwägungen ermittelte Wert völlig überein.

Nachdem so die Übereinstimmung von dem empirisch gefundenen und dem berechneten Gradwert gezeigt worden ist, konnten die Gradwerte für die Gefriertemperaturen anderer Lösungsmittel berechnet werden.

Da der Vergleichswiderstand stets angenähert der Größe des Platinthermometerwiderstandes entsprechen muß und, wie die Formel dt zeigt, der Gradwert mit der Größe dieses Vergleichswiderstandes sich ändert, so wird in einem anderen Temperaturbereich der Gradwert von 1 mm eine andere Größe haben und zwar wird bei tiefen Temperaturen der Gradwert kleiner, die Messung also empfindlicher werden. Es ist darum für jede Temperatur der Gradwert der Brücke zu berechnen nach der Formel

$$dt = \frac{da \cdot \Omega}{W_0 (\alpha + 2\beta t)\ (1-a)^2}$$

wobei dann für $(1-a)^2$ 0,2500 gesetzt wird als Mittelwert zwischen 0,2509 und 0,2493.

Der so ermittelte Gradwert kann dann für die sämtlichen kryoskopischen Bestimmungen mit dem betreffenden Lösungsmittel beibehalten werden, wenn man sich, wie das stets geschah, in Gebieten geringer Konzentrationsdifferenzen bewegt.

Sollte nun ein anderes Lösungsmittel von anderem Schmelzpunkt untersucht werden, so wurden die Versuche, wie beim Benzol beschrieben, wiederholt und der Vergleichswiderstand und Nebenschluß bei Verschiebung des Schleifkontaktes auf die äußerste rechte Seite der Brücke, während des Gefrierens des betreffenden Lösungsmittels so lange geändert, bis das Galvanometer Stromlosigkeit anzeigte. Aus der so ermittelten Größe des Gesamtwiderstandes und aus dem Temperaturkoeffizienten des Platins wurde dann nach Holborn der Gradwert ermittelt.

Wie man sieht, ist die Anordnung nicht ganz unabhängig von der Zimmertemperatur, da die absolute Größe des Vergleichswiderstandes, der der Zimmertemperatur ausgesetzt ist, von Einfluß auf die Größe des Gradwertes ist. Es wurde

daher absichtlich diese Temperatur verändert und beispielsweise für bestimmte Zimmertemperaturen bei konstantem Gesamtvergleichswiderstand folgende Einstellung auf der Meßbrücke erhalten.

Zimmertemperatur	Meßbrücke
$+23^1/_2{}^0$ C	101
$+18^1/_2{}^0$ C	132
$+5{,}0^0$ C	158

Wie man erkennt, erhält man bei allerdings abnormen Temperaturschwankungen erheblich verschiedene Einstellungen. Es ist daher wünschenswert, wenigstens während der Dauer einer Versuchsreihe die Zimmertemperatur sich nicht stark ändern zu lassen.

d) Messung der Leitfähigkeit.

Die Messung der Leitfähigkeit erfolgte, wie schon oben angegeben ist, nach der Kohlrausch'schen Methode mit dem Telephon, ebenfalls bei der Schmelztemperatur des Lösungsmittels bez. der Lösung, woraus hervorgeht, daß die Messungen beim Übergang von einem Lösungsmittel zum andern nicht streng vergleichbar sind.

Zur Bestimmung der Kapazität des Gefäßes war die Platinierung der in die Gefäße angeschmolzenen und so unverrückbar in ihrer gegenseitigen Lage festgehaltenen Platindrahtnetze erforderlich. Die Leitfähigkeitsbestimmungen der Halogenwasserstoffsäuren und des Schwefelwasserstoffes sowie der damit hergestellten Lösungen lieferten auch unplatinierte Elektroden ein genügend gutes Tonminimum. Die Größe des Vergleichswiderstandes R (Figur II) konnte aus Mangel an geeigneten Rheostaten nicht über 18200 Ohm erhöht werden.

e) Berechnung der Konstanten-Werte.

Die Berechnung der Werte geschah nach der allgemeinen Formel

$$K = \frac{M\,G\,\Delta}{100 \cdot g}$$

worin M das Molekulargewicht des gelösten Stoffes, G die Anzahl Gramm des angewendeten Lösungsmittels, Δ die Erniedrigung und g die Anzahl Gramme des gelösten Stoffes sind. Die Anordnung in den Tabellen ist so getroffen, daß in der Rubrik

1: die verwendeten Gramm Lösungsmittel G,
2: die eingebrachte Menge g des zu untersuchenden Stoffes,
3: die Prozente pro 100 g Lösungsmittel,
4: das Molekulargewicht des gelösten Stoffes,
5: die Erniedrigung in mm,
6: die Erniedrigung in Graden,
7 u. 8: die gefundenen Molekulardepressionen K u. K_1

angegeben sind, wobei K die einzelberechneten und K_1 die aus der Gesamtsubstanz berechneten Werte umfaßt.

f) Die Berechnung der Leitfähigkeit.

Bei den Halogenwasserstoffsäuren und bei Schwefelwasserstoff, über die später berichtet wird, kommt dann noch eine Rubrik

9: μ = molekulare Leitfähigkeit

hinzu. Die molekulare Leitfähigkeit der Lösungen ist wie üblich in reziproken Ohm ausgedrückt. Im folgenden sei die Berechnung näher angegeben.

W sei der Widerstand vom reinen Lösungsmittel im Leitfähigkeitsgefäß,
R der bekannte Rheostatenwiderstand,
a und b die Teile der Brücke,
C die Kapazität des Widerstandsgefäßes,
K die spez. Leitfähigkeit des reinen Lösungsmittels,
W_1 der Widerstand der Lösung,
λ_1, λ die Verhältnisse der Brückenteile,
K_1 die Leitfähigkeit des Lösungsmittels plus gelöstem Stoff,

φ sei das in ccm ausgedrückte Volum von 1 Mol. des Elektrolyten,

L die Anzahl ccm Lösungsmittel,

s die gelöste Substanz

und schließlich

M das Molekulargewicht derselben.

Nun ist $W : a = R : b \qquad W = \frac{a}{b} \cdot R$

$$\frac{a}{b} = \lambda$$

$$K = \frac{C}{W} = \frac{C}{R \cdot \lambda}$$

W_1 ist nun

$$W_1 = R \cdot \lambda_1$$

und

$$K_1 = \frac{C}{W_1} = \frac{C}{R \cdot \lambda_1}$$

$$K_1 - K = \frac{C}{R}\left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda}\right) = \frac{C(\lambda - \lambda_1)}{R(\lambda \cdot \lambda_1)}$$

denn

$$\left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda}\right)\lambda_1 \cdot \lambda = \frac{\lambda - \lambda_1}{\lambda \cdot \lambda_1}$$

$$\varphi = \frac{L \cdot M}{s}$$

$$\mu = \varphi\,(K_1 - K).$$

Werden nun die Werte für φ und $K_1 - K$ eingesetzt, so ergibt sich:

$$\mu = \frac{L \cdot M \cdot C\,(\lambda - \lambda_1)}{s \cdot R \cdot \lambda \cdot \lambda_1}.$$

Kryoskopische Untersuchungen an einigen tiefschmelzenden organischen Lösungsmitteln.

Um die Methode zu prüfen, wurden zunächst einige bei tiefen Temperaturen schmelzende organische Lösungsmittel untersucht, welche bisher nicht oder nur unvollständig untersucht worden waren. Es waren dies folgende Substanzen:

Tetrachlorkohlenstoff	Smp.	— 24°
Pyridin	„	— 40°
Chloroform	„	— 61°
Äther	„	—117°.

a) Untersuchungsanordnung und Untersuchungsmethoden.

Der verwendete Gefrierapparat bestand aus einem gewöhnlichen Beckmannschen Gefrierrohr. Das Platinwiderstandsthermometer war durch einen Gummistopfen eingesetzt. Am seitlichen Tubus befand sich ein mit Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd gefülltes Rohr, das den Eintritt von Feuchtigkeit in das Gefäß verhinderte. Durch diesen Tubus erfolgte auch die Einführung der zu lösenden Substanzen. Dies geschah sehr rasch, sodaß die Gefahr des Eindringens von Luftfeuchtigkeit nicht vorhanden war.

Waren die Substanzen fest, so wurden sie in Form von locker gepreßten Pastillen eingebracht. Flüssige Stoffe führte man durch eine Tropfpipette[1]) in das gefrierende Lösungsmittel. Das Gefrierrohr wurde nicht direkt von der Kühlflüssigkeit umspült, sondern wurde noch von dem üblichen Luftmantel umgeben.

[1]) E. Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chem. **65**, 325 (1908).

Bevor jedoch über die einzelnen Untersuchungen berichtet werden soll, sei einiges über die Erzeugung und Erhaltung der tiefen Temperaturen in den Kühlbädern hier gesagt.

Bis —80° C ist ein Gemisch von Alkohol und fester Kohlensäure verwendbar und zwar ist die Temperatur um so niedriger, je mehr Kohlensäure und je weniger man Alkohol anwendet. Die Aufbewahrung der Kälteflüssigkeit geschieht in Weinholdschen Gefäßen. Um in der ganzen Flüssigkeitssäule gleiche Temperatur zu haben, ist es unbedingt nötig, kräftig

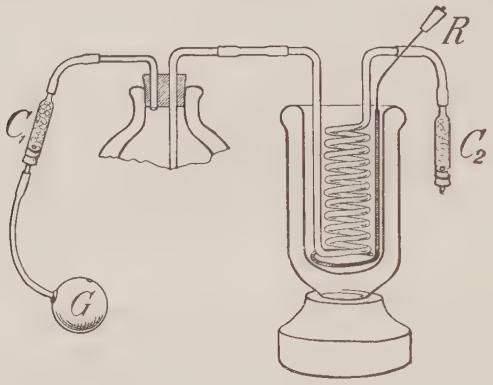


Fig. III.

und fortwährend durchzurühren und von Zeit zu Zeit feste Kohlensäure mittels eines kleinen Löffels in das Gefäß einzutragen. Die Temperatur läßt sich auf diese Weise innerhalb eines Grades sehr gut konstant halten. Zu ihrer Feststellung genügt ein in ganze Grade geteiltes Pentanthermometer.

Hat man tiefere Temperaturen als —80° C nötig, und will man die Anwendung verminderten Druckes im Kühlbad vermeiden, so muß flüssige Luft als Kühlmittel verwendet werden, während als Kühlflüssigkeit niedrig siedender Petroläther dient, der gewöhnlich erst bei —135° C zu einer breiigen Masse erstarrt.

Die Anordnung beim Arbeiten mit flüssiger Luft gestaltete sich folgendermaßen (siehe Figur III):

Die durch den Gummiball G eingepreßte Luft passierte zunächst das Chlorcalciumrohr C_1, wurde hier zur Vermeidung von Eisbildung und Verstopfung der Röhren getrocknet und drückte dann flüssige Luft aus dem Aufbewahrungsgefäß in die im Weinholdzylinder befindliche Kühlschlange, welch' letztere von dem Petroläther umspült wurde. Die Anordnung hierzu ist aus Figur III ersichtlich. Durch den direkt nach dem Boden des Zylinders führenden Schenkel der Schlange trat die Luft ein und passierte nun aufwärts eine Anzahl Windungen. Hierdurch wurde die flüssige Luft zur Kühlung bemerkenswerterweise bedeutend besser ausgenützt, als wenn man umgekehrt verfuhr und die flüssige Luft durch die Windungen nach dem Boden des Gefäßes und durch das gerade Rohr ableitete. In letzterem Falle kam es bei schnellem Kühlen vor, daß flüssige Luft unverbraucht austropfte. Es war noch versucht worden, durch eine Doppelschlange die flüssige Luft zur Kühlung noch besser auszunutzen, es zeigte sich jedoch, daß dadurch eher mehr flüssige Luft, als bei der zuerst beschriebenen Anordnung verbraucht wurde. Bei allen Versuchen, wo flüssige Luft benötigt wurde, wurde daher die in der Figur III angegebene Kühlschlange angewendet. Um eine Verstopfung der Kühlschlange durch ausfrierendes Wasser zu vermeiden, war an der Austrittstelle der verbrauchten Luft ein Chlorcalciumrohr angebracht. Zu bemerken ist noch, daß das Schlangenrohr, sobald man bei Temperaturen unter -110^0 C arbeitet, nicht lose im Kühlgefäß stehen darf, sondern in einem Stativ festgehalten werden muß, da leicht Siedeverzug der Luft eintritt, und die hierbei auftretenden Stöße den Weinholdzylinder zertrümmern können.

Bei zweckmäßiger Handhabung der Apparatur zur Einführung der flüssigen Luft und fortwährendem guten Rühren läßt sich auch hier die Badtemperatur auf einen Grad konstant halten.

Als Rührer für Weinholdgefäße verwendet man zweckmäßig einen mit Gummischlauch überzogenen Metallringrührer R.

b) Tetrachlorkohlenstoff.

Versuchsmaterial.

Käuflicher Tetrachlorkohlenstoff wurde zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure ausgeschüttelt, bis diese nicht mehr gefärbt wurde. Im Scheidetrichter wurden beide Flüssigkeiten getrennt und nun mit Wasser die anhaftende Säure beseitigt. Die letzten Spuren Säure wurden mit verdünnter Natronlauge entfernt, während letztere leicht durch mehrmaliges Waschen mit Wasser aus dem Tetrachlorkohlenstoff ausgezogen wurde. Durch Destillation über Phosphorpentoxyd wurde schließlich das noch anhaftende Wasser entfernt.

Die Konstante von Tetrachlorkohlenstoff wurde mit Toluol bestimmt. Das Toluol (Kahlbaum) war durch Destillation über Phosphorpentoxyd getrocknet worden. Die Badtemperatur wurde bei -28^0 bis -29^0 konstant gehalten. Durch Berechnung war der Gradwert bei -24^0 zu $0{,}00151^0$ pro mm gefunden worden. Der Vergleichswiderstand wurde zu 22,75 Ohm gefunden. Der Schmelzpunkt des Tetrachlorkohlenstoffs liegt bei -24^0. Die Unterkühlungen sind gering und die Kristallabscheidung beim Ausfrieren war ebenfalls gering.

Tetrachlorkohlenstoff und Toluol.

$t = -24^0$ Tabelle 1. 1 mm = $0{,}00151^0$.

L	g	g in 100 l	M	mm	Δ	K	K_1
33,4	0,0504	0,15	92	325	0,491	299,3	299,3
33,4	0,0962	0,29	92	619	0,935	297,9	298,6
33,4	0,1342	0,40	92	858	1,296	291,9	296,3

Mittel: $K = 298{,}1$.

Die gleiche auffallend hohe Konstante fanden Waentig und Hermsdorf[1]) bei Untersuchungen über Tetrachlorkohlenstoff. Sie fanden als Konstantenwert 300. Da die Messungen mit dem Beckmannthermometer ausgeführt worden waren,

[1]) Inaug.-Diss., Leipzig 1909.

ist dies ein neuer Beweis für die Genauigkeit der Methode der Temperaturmessung mittels des Platinwiderstandsthermometers.

Die Konstante des Tetrachlorkohlenstoffs beträgt also

$$K = 298.$$

Latente Schmelzwärme.

Berechnet man die latente Schmelzwärme nach der van't Hoffschen Formel

$$W = \frac{0{,}02 \cdot T^2}{K},$$

in welcher K die molekulare Gefrierpunktserniedrigung darstellt, P die absolute Temperatur des Schmelzpunktes und W die latente Schmelzwärme pro Kilogramm Lösungsmittel, so ergibt sich die auffallend kleine Größe

$$W = 4{,}17.$$

c) Molekulargewichtsbestimmung in gefrierendem Pyridin.

Versuchsmaterial.

Für die Versuche wurde das reinste käufliche Präparat „Pyridin Kahlbaum“ nach P. Walden und Centnerszwer[1]) zweimal mit Ätzkali mehrere Stunden gekocht und unter Anwendung eines Liebigschen Fraktionsapparates destilliert. Verwendet wurde die bei 115—115,3° übergehende Fraktion. Die Aufbewahrung des reinen Pyridins geschah in dunklen Flaschen im Exsikkator.

Der Vergleichswiderstand betrug 20,48 Ohm und dt berechnet sich zu 0,00136° pro mm.

Pyridin friert bei —40°.

Die Badtemperatur wurde infolgedessen bei —48° konstant gehalten.

Da Pyridin erst nach starkem Unterkühlen ausfriert, war die Kristallabscheidung stets so groß, daß der Rührer nur

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **55**, 321 (1906).

unvollkommen arbeitete. Es wurde deshalb bei allen Versuchen „eingeimpft“. Dies geschah folgendermaßen:

In ein Reagenzrohr wurde durch einen Kork ein Glasrohr eingeführt, in welch letzterem ein Glasstab durch ein Stück Gummischlauch verschiebbar war. Im Reagenzrohr befanden sich durchlochte kleine Glasperlen, die von Pyridin bedeckt waren. Der Glasstab wurde nun ein wenig nach oben gezogen und die Glasröhre durch Drehen in ihrem unteren Teil mit Perlen gefüllt. Das Reagenzrohr wurde dann auf —70° abgekühlt und nachdem das Pyridin erstarrt war, wurden durch Drehen der Glasröhre die in letzterer befindlichen Perlen von der übrigen Masse befreit und schließlich mit dem Glasstab ins Gefriergefäß gestoßen.

Die Konstante wurde mit Kampfer und Toluol bestimmt.

Pyridin und Kampfer.

$t = -40°$. Tabelle 2. 1 mm = 0,00136°.

L	g	g in 100 l	M	mm	Δ	K	K_1
14	0,1625	1,16	152	274	0,373	48,8	48,80
14	0,3190	2,28	152	561	0,763	53,2	50,90
14	0,4710	3,36	152	852	1,159	55,5	52,4
13,7	0,1473	1,08	152	251	0,341	48,40	48,4
13,7	0,2805	2,05	152	496	0,675	50,70	50,1
13,7	0,4585	3,35	152	857	1,166	57,60	52,9

Mittel: $K = 50,6$

Pyridin und Toluol.

$t = -40°$. Tabelle 3. 1 mm = 0,00136°.

L	g	g in 100 l	M	mm	Δ	K	K_1
22	0,1234	0,56	92	230	0,313	51,4	51,4
22	0,2115	0,96	92	363	0,494	41,6	47,3
22	0,2996	1,39	92	516	0,702	47,8	47,4

Mittel: $K = 48,7$

Aus diesen Bestimmungen berechnet sich die Konstante des Pyridins zu

$$K = 49,7.$$

Pyridin und Jod.

$t = -40°$. Tabelle 4. 1 mm = 0,00136°.

L	g	g in 100 l	M	mm	Δ	K	K_1
17	0,1030	0,61	257,3	95	0,129	54,8	54,8
17	0,1670	0,98	257,3	155	0,211	56,0	55,3
17	0,2785	1,64	257,3	253	0,347	53,3	54,4

Mittel: $K = 54,8$

Aus der Tabelle 4 ist ersichtlich, daß Jod in Pyridin als J_2 gelöst ist.

Die Pyridin-Jodlösung hatte braune Farbe. Das Jod löste sich gut. Wurde Wasser zu dieser Lösung gesetzt, so schied sich ein kristallinischer Körper aus, der als Verbindung von Pyridin + 2 Jod durch spezielle Untersuchungen erkannt wurde.

Molekulargröße von Tannin in gefrierendem Pyridin.

Da, wie anderweit festgestellt worden ist, sich Tannin in siedendem Pyridin zersetzt, war es interessant, dasselbe in gefrierendem Pyridin zu untersuchen. Um eine bei Zimmertemperatur event. schon vor sich gehende Zersetzung zu vermeiden, wurde versucht, das Tannin möglichst bei der Gefriertemperatur zu lösen. Obwohl das Mengenverhältnis nur 0,27 g auf 100 g Pyridin betrug, trat keine Lösung ein; auch dann nicht, als das Pyridin auf Zimmertemperatur erwärmt wurde. Das Pyridin wurde durch das zugesetzte Tannin nicht gefärbt.

Latente Schmelzwärme.

Die latente Schmelzwärme des Pyridins wurde mit Hilfe der gefundenen Konstante $K = 49,7$ berechnet und es ergab sich $W = 2.1,8$

d) Molekulargewichtsbestimmungen in gefrierendem Chloroform.

Versuchsmaterial.

Für die Versuche wurde „Chloroform Anschütz“ verwendet. Obwohl dasselbe über Phosphorpentoxyd destilliert

worden war, wurde es beim Abkühlen, jedenfalls infolge erneuter Aufnahme von Feuchtigkeit, stets trübe. Durch folgende Weise gelang es eine auch beim Abkühlen klare Flüssigkeit zu erhalten.

Um einen länglichen Scheidetrichter war ein Glasmantel geschmolzen. Der Scheidetrichter war durch einen doppelt durchbohrten Kork verschlossen, dessen eine Bohrung zum Einsetzen eines Chlorcalciumrohres diente, während durch die andere Bohrung ein Glasstab geführt wurde, der an seinem inneren Ende S-förmig gebogen war und zum Rühren benutzt wurde. Oberhalb des Hahnes wurde etwas Glaswolle gebracht, um das durch Abkühlen des in den Scheidetrichter gebrachten Chloroforms ausfrierende Wasser bei der Filtration zurückzuhalten. In den Raum zwischen Trichter und Mantel wurden Alkohol und feste Kohlensäure gebracht und die Temperatur durch geeignete Mischung beider auf -60° gehalten. Durch kräftiges Rühren mit dem Glasstab schied sich bald das dem Chloroform noch anhaftende Wasser in Flocken aus und die Flüssigkeit wurde nun direkt in das Gefrierrohr filtriert. Sie blieb dann völlig klar während des Versuches.

Der Vergleichswiderstand wurde zu 18,67 Ohm gefunden. Chloroform gefriert bei -61° und die Badtemperatur wurde bei -69° konstant gehalten. dt wurde berechnet zu $0{,}00123^{\circ}$.

Die Konstante des Chloroforms wurde mit Kampfer, Toluol und Äther bestimmt.

Chloroform und Kampfer.

$t = -61^{\circ}$. Tabelle 5. 1 mm = $0{,}00123^{\circ}$.

L	g	g in 100 l	M	mm	A	K	K_1
18,3	0,0780	0,43	152	103	0,127	45,3	45,3
18,3	0,1577	0,86	152	222	0,273	51,0	48,2
18,3	0,2247	1,23	152	315	0,387	47,4	47,9
18,3	0,3052	1,67	152	428	0,526	51,5	47,9

Mittel: $K = 47{,}3$.

Die Unterkühlungen sind bei Chloroform gering. Beim Gefrieren schieden sich stets nur wenig Kristalle aus.

Chloroform und Toluol.

$t = -61°$. Tabelle 6. 1 mm = 0,00123°.

L	g	g in 100 l	M	mm	Δ	K	K_1
26,9	0,0882	0,33	92	130	0,160	44,9	44,9
26,9	0,1762	0,66	92	279	0,343	51,3	48,1

Mittel: $K = 46,5$.

Chloroform und Äther.

$t = -61°$. Tabelle 7. 1 mm = 0,00123°.

L	g	g in 100 l	M	mm	Δ	K	K_1
24	0,0662	0,28	74	132	0,162	43,4	43,4
24	0,1325	0,55	74	288	0,354	51,5	47,5
24	0,1987	0,83	74	435	0,535	48,6	47,8
24	0,2723	1,14	74	597	0,734	48,0	47,9

Mittel: $K = 46,7$.

Als Mittel aus den 3 Untersuchungen ergibt sich als Konstante des Chloroforms

$$\boldsymbol{K = 46,8.}$$

Stobbe und Müller[1]) haben die Konstante des Chloroforms mit Hilfe eines in $^1{}_{100}{}^0$ geteilten Pentanthermometers bestimmt und fanden einen ca. 10mal so hohen Wert, ca. 500.

Acetessigester und Chloroform.

Dieselben stellten auch das Molekulargewicht von Acetessigester in Chloroform fest und fanden, daß derselbe normal in Chloroform ist. Es wurden nun eigene Versuche mit Acetessigester angestellt. Der käufliche reine Ester wurde durch Ausschütteln mit Sodalösung entsäuert und über Chlorcalcium

[1]) Liebigs Ann. **352,** 147 (1906).

getrocknet. Kurz vor seiner Verwendung wurde der Ester im Vakuum getrocknet.

Chloroform und Acetessigester.

$t = -61^0$. Tabelle 8. 1 mm = 0,00123°.

L	g	g in 100 l	M	Δ	mm	K	K_1
26,5	0,0625	0,24	131	0,103	84	57,2	57,2
26,5	0,1856	0,70	131	0,298	242	54,8	55,7
26,5	0,1846	0,69	131	0,301	245	56,6	56,6
26,5	0,3271	1,23	131	0,510	415	51,0	54,1
26,5	0,5128	1,92	131	0,812	660	56,6	55,0

Die gefundenen Molekulardepressionen entsprechen ungefähr der normalen, was auf normale Moleküle schließen läßt.

Chloroform und Jod.

E. Beckmann in Gemeinschaft mit Stock[1]), Kirchhoff[2]) und Popa[3]) sowie Oddo[4]) finden als Molekulargewicht in siedendem Chloroform J_2. Es wurde nun versucht, die Molekulargröße des Jods in gefrierendem Chloroform zu bestimmen. In 35 g Chloroform wurden bei 15° 0,0835 g Jod gelöst. Beim Abkühlen schied sich nahe der Gefriertemperatur fast alles Jod aus und es resultierte eine nur schwach violett gefärbte Lösung.

Maximaldepression, von Jod in Chloroform hervorgerufen.

Die Maximaldepression von 0,003° wird erreicht bei einem Mengenverhältnis von 0,0164 g Jod in 100 g Chloroform.

[1]) Ztschr. f. physik. Chem. **17**, 107 (1895).
[2]) Ebenda **51**, 749 (1905).
[3]) Inaug.-Diss., Leipzig 1903.
[4]) Gaz. chim. ital. 1901, I, 222.

Chloroform und Alkohol.

$t = -61^0$ Tabelle 9. 1 mm = 0,00123°.

L	g	g in 100 l	M	mm	A	K	K_1
25,5	0,0640	0,25	46	157	0,193	35,3	35,3
25,5	0,1360	0,53	46	239	0,294	16,5	25,4
25,5	0,2160	0,85	46	330	0,406	16,4	22,6
25,5	0,2960	1,16	46	402	0,494	12,9	19,6

Die niedrigen Molekulardepressionen, die auch bei geringer Konzentration vorhanden und mit wachsender Konzentration noch mehr abnehmen, erweisen Assoziation.

Latente Schmelzwärme.

Mit Hilfe der gefundenen Konstante $K = 46{,}8$ berechnet sich die latente Schmelzwärme zu

$$W = 19{,}2.$$

e) Molekulargewichtsbestimmungen in gefrierendem Äther.

Versuchsmaterial.

Der verwendete Äther wurde durch mehrmaliges Destillieren über metallischem Natrium von Wasser befreit und schließlich direkt in das Gefriergefäß destilliert.

Der Vergleichswiderstand betrug 13,58 Ohm und dt war 0,0007° für 1 mm.

Bei Äther zeigte sich ebenfalls starke Unterkühlung (6 bis 8°) und da man hier flüssige Luft zur Verfügung hatte, konnte das Einimpfen nach E. Beckmann[1]) vorgenommen werden. Etwa 20 kleine Glasperlen und ein wenig Äther wurden in einem Reagenzrohr, das mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen war, durch Eintauchen in flüssige Luft frieren gelassen. Sowie nun die Temperatur im Gefriergefäß ca. 2° unter den Erstarrungspunkt gesunken war, wurde das Reagenzrohr einen Augenblick in die warme Hand genommen, damit

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **44**, 177 (1903).

sich der festgefrorene Inhalt von den Wänden loslöste, und nachdem schnell durch den seitlichen Tubus in die Flüssigkeit gebracht.

Zur Bestimmung der Konstante wurden Toluol und Alkohol verwendet. Die Badtemperatur wurde auf —128° gehalten. Äther gefriert bei —117°.

Äther und Toluol.

$t = -117°$ Tabelle 10. 1 mm = 0,0007°.

L	g	g in 100 l	M	mm	Δ	K	K_1
13,25	0,0899	0,68	92	164	0,115	15,6	15,6
13,25	0,1851	1,40	92	404	0,283	21,5	18,5
13,25	0,2688	2,03	92	597	0,418	19,7	18,9

Mittel $K = 17,7$.

Äther und Alkohol.

$t = -117°$. Tabelle 11. 1 mm = 0,0007°.

L	g	g in 100 l	M	mm	Δ	K	K_1
13,25	0,176	1,33	46	750	0,525	18,2	18,2

Mittel: 18,2.

Als Mittel bei den Untersuchungen ergibt sich für die Konstante des Äthers $\boldsymbol{K = 17,9.}$

Es ist merkwürdig, daß hier die Gefrierkonstante einmal niedriger als die Siedekonstante $K = 22,1$, während doch sonst gerade der umgekehrte Fall stattfindet.

Latente Schmelzwärme.

Aus der Konstante 17,9 wurde für Äther die latente Schmelzwärme berechnet $\boldsymbol{W = 27,4.}$

Gefrierpunktserniedrigungen und Leitfähigkeitsmessungen in den verflüssigten Halogenwasserstoffen und in Schwefelwasserstoff.

B. D. Steele, D. Mc. Intosh und E. H. Archibald[1]) haben über die Eigenschaften der flüssigen Halogenwasserstoffsäuren und Schwefelwasserstoff größere Untersuchungen angestellt und dabei u. a. ermittelt, daß eine große Anzahl organischer Stoffe in denselben löslich waren. Es war daher interessant, die flüssigen Halogenwasserstoffsäuren und Schwefelwasserstoff kryoskopisch zu untersuchen. Da jedoch auch erhebliche Leitfähigkeiten der Lösungen konstatiert worden waren, so schien es zweckmäßig, Leitfähigkeitsmessungen mit den kryoskopischen Bestimmungen zu verbinden.

Die oben Genannten stellten fest, daß von anorganischen Stoffen nur eine verhältnismäßig geringe Zahl löslich waren, während von organischen Stoffen außer den organischen Ammoniumbasen eine sehr große Anzahl als löslich sich erwies, z. B. Aldehyde, Ketone, Alkohole, Ester fetter und aromatischer Säuren, Cyanide und Rhodanate, Kohlenwasserstoffe und Nitroverbindungen. Auch stellten sie fest, daß Schwefelwasserstoff ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für solche Stoffe ist, daß aber die erhaltenen Lösungen in der Regel bei Schwefelwasserstoff, im Gegensatz zu den Halogenwasserstoffsäuren, nicht leiten.

Betreffs der spezifischen Leitfähigkeit der reinen Lösungsmittel wurde festgestellt, daß sie sehr gering ist. In der folgenden Tabelle sei die spezifische Leitfähigkeit der flüssigen

[1]) Ztschr. f. physik. Chemie. **55**, 129 (1906).

Halogenwasserstoffsäuren und des Schwefelwasserstoffs angegeben.

Chlorwasserstoff	$6{,}2 \cdot 10^{-6}$ [1])	$0{,}167 \cdot 10^{-6}$ [2])
Bromwasserstoff	$0{,}05 \cdot 10^{-6}$ [1])	
Jodwasserstoff	$0{,}2 \cdot 10^{-6}$ [1])	
Schwefelwasserstoff	$0{,}1 \cdot 10^{-6}$ [1])	

Die Schmelz- und Siedepunkte der Halogenwasserstoffsäuren und des Schwefelwasserstoffs, sowie die spezifischen Werte beim Gefrierpunkt der Flüssigkeiten seien im folgenden wiedergegeben. Die Werte für die spezifischen Gewichte sind den Tabellen von Mc. Intosh, Steele und Archibald[1]) entnommen, resp. aus deren Werten interpoliert.

	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Spez. Gewicht
Chlorwasserstoff	— 112,5 [3])	—	—
	— 111,1 [4])	— 83,7 [4])	—
	— 111,3 [5])	— 83,1 [5])	1,262
	—	— 82,9 [6])	—
Bromwasserstoff	— [3])	—	—
	— 87,9: — 88,5 [4])	— 64,9 [4])	—
	— 86,1 [5])	— 68,1 [5])	—
	— 86 [6])	— 68,7 [6])	2,226
	— 86,7 [7])	—	—
Jodwasserstoff	— 50,8 [4])	— 34,1 [4])	—
	— 51,5 [5])	— 36,7 [5])	2,863
	— 50,8 [6])	— 35,7 [6])	—
	— 55,0 [7])	—	—
Schwefelwasserstoff	— 82,9 [5])	— 60,4 [5])	—
	—	— 60,2 [6])	1,004

[1]) Mc. Intosh und Steele, Ztschr. f. physik. Chem. **55**, 154 (1906).
[2]) Sulbig und Fausti, Atti dei Linc. [5] 13, 20. Centralblatt 1904, I, 855.
[3]) Olzewski, Monatsh. d. Chem. **5**, 127; J. B. 1884, 179.
[4]) Estreicher, Ztschr. f. physik. Chem. **20**, 603 (1897).
[5]) Ladenburg u. Krügel, Berl. Ber. **33**, 637 (1900).
[6]) Jntosh u. Steele, loc. cit.
[7]) Faraday, (Berzel. J. B. **25**, 22).

Es mögen zunächst die Versuche, welche mit Jodwasserstoff ausgeführt wurden, folgen:

A. Jodwasserstoff.

a) Darstellung des Jodwasserstoffs.

Es wurde zunächst versucht den Jodwasserstoff aus den Komponenten durch direkte Vereinigung mit Hilfe von Platinasbest als Katalysator zu gewinnen. Bodenstein[1]) der diese Darstellung beschrieb, erzielte dabei eine Ausbeute von ca. 90% des angewandten Jodes. Es gelang jedoch trotz mehrfacher Versuchsänderung nicht, die Ausbeute über 60% des angewandten Jodes zu steigern. Jedenfalls muß die Zusammensetzung des Jodwasserstoffgemenges seine Temperatur und Durchströmungsgeschwindigkeit bei der Berührung mit dem Platinasbest eine ganz besondere sein, um eine optimale Ausbeute zu erzielen. Es wurde daher vorgezogen, den Jodwasserstoff aus Phosphortribromid durch Zerlegung mit Wasser darzustellen. Zunächst wurde gelber Phosphor in kleinen Stücken in Jod eingetragen, um die Phosphorjodverbindung zu erhalten. Auf 100 g Jod wurden 9 g gelber Phosphor verwendet. Die Vereinigung geschah unter lebhafter Feuererscheinung. Die erkaltete Masse wurde mit 13,7 g Wasser versetzt und nun langsam erwärmt. Die Entwicklung geschah in einem Rundkolben von 200 ccm Inhalt, der durch einen Schliff mit einem U-Rohr verbunden war, welches zur Befreiung des entwickelten Jodwasserstoffes von anhaftendem Jod mit Tonscherben beschickt war, die von einer Mischung von wenig Wasser mit rotem Phosphor überzogen wurden. Die Ausbeute betrug bei dieser Darstellung im Durchschnitt 88%. Da diese Darstellung Umstände macht und für jede Versuchsreihe Jodwasserstoff von neuem verdichtet werden mußte, so wurde, um den einmal dargestellten HJ in einer

[1]) Ztschr. f. physik. Chem. **13**, 56 (1894).

bequem entwickelbaren Form aufbewahren zu können, derselbe zunächst über Wasser aufgefangen, das durch Eis-Kochsalz gekühlt wurde. War die Flüssigkeit schon zum Teil mit HJ gesättigt, so konnte das Rohr, aus dem der Jodwasserstoff austrat, unbedenklich in die Flüssigkeit eintauchen, ohne daß ein Zurücksaugen in das U-Rohr zu befürchten war.

Es wurden 100 g Wasser vorgelegt. Diese absorbieren bei $+10^0$ 257 g Jodwasserstoff (1 l Wasser nimmt bei 10^0 450 l HJ auf).[1]) Nun bildet Wasser mit Jodwasserstoff gleichsam eine Verbindung, die 57% Jodwasserstoff enthält und von Moissan[2]) als Verbindung $HJ + 4{,}7\ H_2O$ angesprochen wird. Dies ist eine konstant siedende Flüssigkeit, die bei 127^0 übergeht, ohne Jodwasserstoff abzugeben. Die vorgelegten 100 g Wasser würden also zunächst mit 132,6 g Jodwasserstoff die oben angegebene Säure geben und es sind, da im ganzen 257 g Jodwasserstoff aufgenommen würden, ca. 124 g desselben verfügbar. Diese konzentrierte Säure gibt bei 40^0 reichlicher bei 55^0, Gas ab. Die Temperatur bleibt bei diesem Punkte eine Zeitlang stationär und steigt dann schnell auf den Siedepunkt der unverändert destillierenden Säure.[3])

Die gesättigte Jodwasserstofflösung war fast farblos; sie wurde im Dunklen im Kühlschrank aufbewahrt.

Für die Verdichtung des Jodwasserstoffs wurde die gesättigte Lösung in den Kolben *A* gebracht (Figur IV). Der Kolben besaß etwa 200 ccm Inhalt und war durch einen Glasschliff mit zwei U-Rohren verbunden, deren erstens mit Chlorcalcium beschickt war, während das zweite Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd enthielt. Die Fortsetzung der U-Rohre bildete ein ebenfalls U-förmig gebogenes Rohr *B*. Dieses U-Rohr enthielt ein wenig roten Phosphor, der dem in dem U-Rohr zunächst verdichteten Jodwasserstoff anhaftendes Jod entziehen sollte. Hieran fügte sich schließlich das Gefriergefäß *M*.

[1]) Dammer, Anorgan. Chemie I, 1892. 553.
[2]) Lehrbuch der Chemie.
[3]) Luynes. Ann. chim. Phys. [4] 2, 385; J. B. 1864, 497.

b) Methodisches zur Kryoskopie und zur Leitfähigkeitsmessung an Jodwasserstoff.

Bei den ersten Versuchen hatte das Gefrierrohr die in Figur IV angegebene Form. Ein Einleitungsrohr K führte dicht am Gefriergefäß außen entlang und mündete an dessen Boden in der in der Figur ersichtlichen Weise ein. In den oberen Schliff wurden das Widerstandsthermometer W, ein in $^1/_{10}{}^0$ geteiltes Toluolthermometer T und eine Bürette b zum Ein-

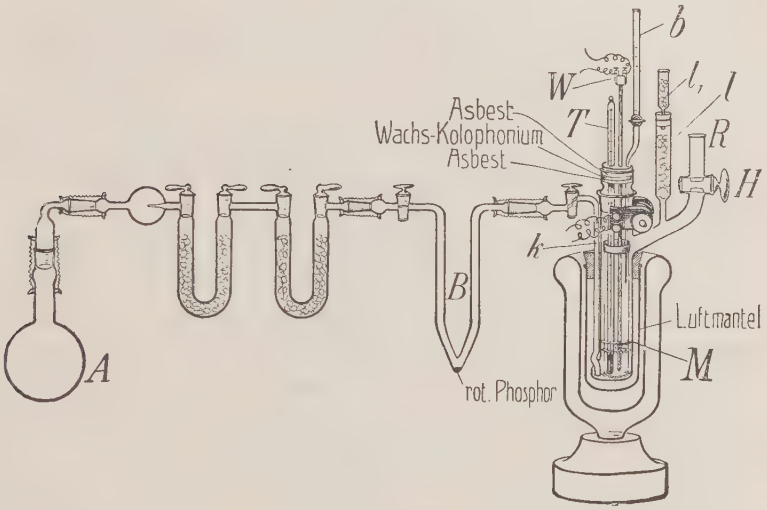


Fig. IV.

lassen der zu untersuchenden Flüssigkeiten mittels einer hierzu dreifach durchbohrten dicken Asbestscheibe eingesetzt, da die Verwendung von Gummi- oder Korkstopfen beim Arbeiten mit HJ sich verbot. Die Dichtung geschah mit Wachskolophonium oder mit Paraffin, die beide von Jodwasserstoff wenig angegriffen werden. Der seitliche Tubus R war nicht offen, sondern hatte einen Hahn, H, mit toter Bohrung. Letztere war sehr breit und gestattete Pastillen, ohne öffnen zu müssen, in die Flüssigkeit zu bringen. Später erwies sich diese Vorsichtsmaßregel als unnötig; ebenso konnte die oben

beschriebene Bürette in Wegfall kommen. Das Einbringen von zu lösenden Stoffen geschah dann möglichst rasch durch den sonst üblichen seitlichen Tubus. Am seitlichen Tubus war noch ein Rohr *C* aufgeschmolzen, das zur Aufnahme von Phosphorpentoxyd und Chlorcalcium diente und den Eintritt feuchter Luft in das Gefriergefäß verhinderte. Im Gefrierrohr befand sich ein Platinrührer, der in üblicher Weise durch einen Elektromagneten etc. in Betrieb gesetzt wurde. Das Gefriergefäß hatte eine Marke *M*, bis zu welcher das Volumen des Gefäßes bei Gegenwart der Thermometer ausgewogen worden war. Man konnte so ohne Wägung die angewendete Flüssigkeitsmenge mit Hilfe der von Intosh und Steele bestimmten spezifischen Gewichte durch Rechnung bestimmen. Da der Dampfdruck des Jodwasserstoffs auch beim Gefrierpunkt noch beträchtlich ist, wurden die für die Meßapparate schädlichen geringen Jodwasserstoffmengen, die aus *C* entweichen, durch ein Natronkalkrohr C_1 absorbiert. Dasselbe wurde auf das Chlorcalciumrohr *C* aufgesetzt. Die Schliffe, mit denen alle die Apparate untereinander verbunden waren, wurden zuerst mit Phosphorpentoxyd gedichtet. Phosphorpentoxyd schien jedoch von Jodwasserstoff angegriffen zu werden, denn die Schliffe wurden sehr bald braun. Eine Mischung von festem und flüssigem Paraffin erwies sich als zum Dichten geeigneter. Durch Spiralfedern, die an den Nasen, welche an den Schliffen angeschmolzen waren, befestigt wurden, wurden die Schliffe fest aneinander gepreßt.

Sollte nun Jodwasserstoff verdichtet werden, so wurde der Kolben *A* langsam erwärmt, nachdem vorher das U-Rohr *B* auf etwa -40^0 durch Alkohol und Kohlensäure abgekühlt worden war. Bald verdichtete sich im Rohr *B* eine kleine Menge Gas; das folgende Gas brodelte nun durch die Flüssigkeit, welche auf diese Weise einer fraktionierten Destillation unterworfen wurde, und so von leichter verdichtbaren Bestandteilen und Jodspuren gereinigt. Es wurde dann in dem auf ca. -49^0 gekühlten Gefriergefäß verdichtet, bis das Gefrierrohr genau bis zur Marke gefüllt war.

Der verdichtete Jodwasserstoff war, wie das schon Intosh und Steele fanden, nie ganz farblos, sondern stets durch sehr geringe Mengen Jod schwach violett gefärbt, selbst wenn die Darstellung im Dunklen vorgenommen wurde. Die Unterkühlung und die ausgeschiedene Kristallmenge waren stets gering, sodaß ein Einimpfen unnötig war.

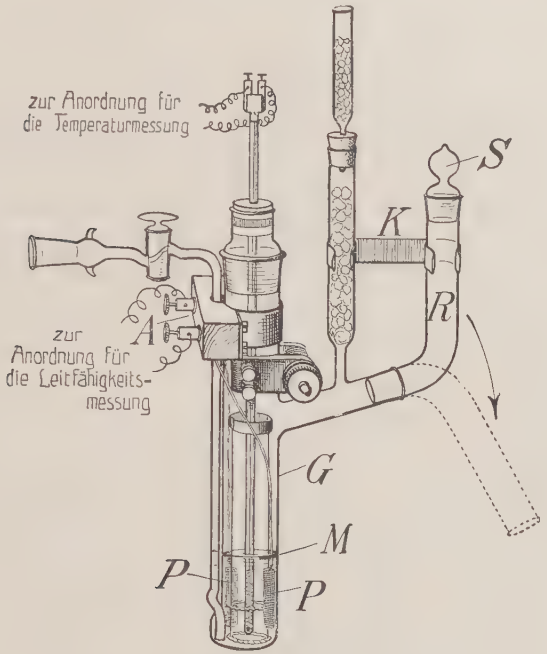


Fig. V.

Als später die Leitfähigkeitsmessungen mit den kryoskopischen Bestimmungen verbunden wurden, erfuhr das Gefäß einige Abänderungen. Die Figur V stellt das Gefäß dar. Das Einleitungsrohr für das Gas war dasselbe geblieben. Am seitlichen Tubus war mittelst Schliff ein oben mit einem Glasstopfen verschlossenes Rohr R eingepaßt, das während des Versuches nach oben gedreht war und durch die Klammer K festgehalten wurde. War der Versuch beendet, so wurde das Rohr nach unten gedreht, der Stopfen S geöffnet und das

Rohr in die gekühlte Flüssigkeit, die bei der Abdestillation übrig geblieben war, getaucht. Das Gefriergefäß wurde aus dem Kältebad herausgenommen, der Kältemantel entfernt, und nun siedete der Jodwasserstoff lebhaft ab und wurde von der vorgelegten wässrigen mit Eis-Kochsalz gekühlten Jodwasserstoffsäure absorbiert. Auf diese Weise wurde das jedesmalige Neudarstellen von Jodwasserstoff, das kostspielig und zeitraubend ist, vermieden. Da die Destillation bei $-36{,}5^0$ geschah, war nicht anzunehmen, daß die gelösten Stoffe mit dem Jodwasserstoff in die vorgelegte Säure übergingen.

Die hauptsächlichste Bedingung für gleichmäßige und richtige Ergebnisse bei Leitfähigkeitsmessungen besteht darin, daß die beiden Elektrodenflächen sich in völlig unverrückbarer Entfernung von einander befinden, sodaß die Kapazität des Widerstandsgefäßes unter keinen Umständen eine Änderung erleiden kann. Die Elektroden wurden aus Platindrahtnetz gebildet. Bei den Versuchen wurden $5^0{}_0$ige Platiniridiumdrahtnetze verwendet. Diese Netze lassen sich im Gegensatz zu Platinblech leicht auf Jenaer Geräteglas aufschmelzen und sind somit starr auf einer Unterlage befestigt.

Gegenüberstehend wurden nun zwei Platindrahtnetze *P* im Innern des Gefrierrohres *G* (Fig. V), das aus Jenaer Geräteglas bestand, aufgeschmolzen. Durch starke Platindrähte, die kurz oberhalb der Netze durch das Glas geschmolzen waren, wurden die Elektroden mit Kupferdrähten verbunden, die zu den Klemmen führten. Die Marke, bis zu welcher Gas verdichtet wurde, war ein wenig oberhalb des Austritts der Platindrähte angebracht. Es wurden so, um genaue Resultute zu erhalten, die Elektroden stets von Flüssigkeit bedeckt. Die Zuführungsdrähte waren außerhalb des Leitungsgefäßes, wie schon erwähnt, durch dünne Gummischläuche isoliert.

Die Klemmen *A* waren auf Hartgummi am oberen Teil des Gefriergefäßes montiert. Die dicht über dem Boden aufgeschmolzenen Drahtnetze besaßen eine Länge von 3 cm und eine Breite von 1 cm. Durch die Netzform besaßen die Elektroden

eine große Oberfläche. Auf 1 qcm kamen ca. 500 Maschen und der Durchmesser der einzelnen Drähte war 0,1 mm.

Um bei der Kapazitätsbestimmung ein gutes Tonminimum zu haben, machte sich, wie schon früher erwähnt, die Platinierung der Elektroden nötig. Dies geschah nach Lummer und Kurlbaum.[1]) Es sei besonders darauf hingewiesen, daß die Reinigung der Elektroden nach der Platinierung recht sorgfältig geschehen muß, da sich in den vielen, durch die Netze gebildeten Ecken leicht Reste der Platinierungsflüssigkeit festsetzen. Auch nach jedem Versuch wurden die Elektroden sorgfältig gesäubert. Zuerst wurden durch Kaliumbichromat und konzentrierte Schwefelsäure die noch anhaftenden geringen Spuren der gelösten organischen Stoffe oxydiert, dann wurde verdünnte Schwefelsäure in das Gefriergefäß gebracht und ein schwacher elektrischer Strom, der öfters kommutiert wurde, durch die Flüssigkeit geleitet, und schließlich wurden durch Einwirkung von Wasserdampf die letzten Reste von Verunreinigungen entfernt.[2])

Bevor das Gefriergefäß zur Verdichtung an die anderen in Figur IV angegebenen Gefäße angeschaltet wurde, ließ man unter Erwärmen des Gefäßes einen trockenen Luftstrom durch dasselbe streichen. Der Luftstrom nahm die letzten Spuren der dem Gefäß anhaftenden Feuchtigkeit fort und verhinderte die beim Abkühlen sonst leicht auftretende Verstopfung der Kapillare durch Wasser.

Die Kapazität der Leitfähigkeitsgefäße wurde mit $^1/_{10}$ n Chlorkaliumlösung bestimmt. Die Größe derselben wurde in einem bei $+20^0$ konstant gehaltenen Thermostaten ermittelt.

Ausführung einer Leitfähigkeitsbestimmung.

Zunächst wurde der Gefrierpunkt der Flüssigkeit auf die schon früher beschriebene Weise bestimmt. Darauf schaltete man nach Figur II den Strom durch Schalter S_2 aus und durch Schalter S_1 den Strom für die Leitfähigkeitsmessung ein.

[1]) Ostwald-Luther, Physiko-chem. Messungen, S. 400.

[2]) Ostwald-Luther, Phys.-chem. Messungen, Leipzig, II. Aufl., S. 403.

Der Rührer war vorher durch Hochziehen des Elektromagneten und durch Ausschaltung des Unterbrechers aus der Flüssigkeit entfernt worden und wurde während der Messung in dieser Lage gehalten. Die Flüssigkeit wurde nach der Gefrierpunktmessung soweit aufgetaut, daß noch einige Kristalle zurückblieben, dann tauchte man den Gefrierapparat wieder in das Kältebad und nahm die Messung der Leitfähigkeit vor. Das Tonminimum war innerhalb eines Millimeters deutlich erkennbar. Nachdem die Leitfähigkeit festgestellt worden war, wurde der Rührer wieder in die Flüssigkeit gebracht und nun abwechselnd Gefrierpunkt und Leitfähigkeit der Lösungen bestimmt.

c) Versuche mit Jodwasserstoff.

Zunächst wurden Lösungen von den Kohlenwasserstoffen Toluol und Cymol untersucht, weil beide Flüssigkeiten sind, und deren Lösen viel rascher vor sich geht, als dasjenige fester Stoffe; besonders aber weil, wie auch Intosh und Steele angegeben haben, Kohlenwasserstoffe in den Halogenwasserstoffsäuren und in Schwefelwasserstoff gelöst, nicht leitende Lösungen geben.

Jodwasserstoff und Toluol.

Der Vergleichswiderstand betrug 19,92 Ohm. Der Gefrierpunkt von Jodwasserstoff liegt bei $-51°$. 1 mm der Meßbrücke entspricht dabei $0{,}00131°$. Die Badetemperatur wurde bei $-58°$ konstant gehalten.

$t = -51°$. Tabelle 12. 1 mm = $0{,}00131°$.

L	g	g in 100 l	M	mm	t	K	K_1	μ
54,2	0,0617	0,11	92	192	0,251	202,6	202,8	nicht bestimmt
54,2	0,1234	0,23	92	389	0,510	209,0	205,5	
60,12	0,2320	0,39	92	585	0,766	182,8	182,8	Leitfähigkeit war nicht meßbar
60,12	0,3020	0,50	92	790	1,035	205,0	189,7	
60,12	0,3620	0,60	92	931	1,220	170,5	186,0	
60,12	0,4202	0,70	92	1067	1,398	169,7	183,5	
60,12	0,5445	0,91	92	1356	1,776	168,0	180,4	

Mittel: $K = 194{,}3$.

Jodwasserstoff und Cymol.

$t = -51°$. Tabelle 13. 1 mm = 0,00131°.

L	g	g in 100 l	M	mm	t	K	K_1	μ
60,4	0,0576	0,10	134	106	0,139	194,0	194,0	
60,4	0,1204	0,20	134	251	0,329	242,9	220,0	nicht bestimmt
60,4	0,1780	0,29	134	357	0,468	193,3	212,0	
60,4	0,2408	0,40	134	480	0,629	206,7	210,3	

Mittel: $K = 209{,}0$.

Als Mittel für die Molekulardepression des Jodwasserstoffs ergibt sich

$$K = 202{,}6.$$

Wie aus Tabelle 12 hervorgeht, trat bei Toluol als gelöstem Stoff keine meßbare Leitfähigkeit auf, wie dies bei den Kohlenwasserstoffen als gelösten Stoffen auch schon Intosh und seine Mitarbeiter festgestellt haben. Die Vereinigung mit Toluol bezw. Cymol ging ohne merkliche Reaktion vor sich. Eine Farbänderung trat dabei nicht ein.

Da die Kohlenwasserstoffe keine leitenden Lösungen gaben, ist man berechtigt, da wohl auch Polymerisierung dieser Stoffe in Lösung kaum anzunehmen ist, die gefundenen Molekulardepressionen als Werte für die kryoskopische Konstante des Jodwasserstoffs anzusehen, zumal die für verschiedene Konzentrationen berechneten Werte genügende Konstanz aufweisen.

Jodwasserstoff und Jod.

Steele und seine Mitarbeiter[1]) geben an, daß Jod in Jodwasserstoff löslich sei; es wurde deshalb versucht dessen Molekulargewicht zu bestimmen. Bei Zugabe von 0,049 g Jod in 55,7 g Jodwasserstoff färbte sich derselbe dunkelviolett, doch gelang es selbst bei der Erwärmung bis nahe zum Siedepunkt nicht, alles Jod in Lösung zu bringen.

[1]) loc. cit.

Durch Jodzusatz hervorgerufene Maximaldepression in flüssigem Jodwasserstoff.

Die Maximaldepression von 0,049° wird erreicht bei einem Mengenverhältnis von 0,0035 g in 100 g Jodwasserstoff.

Jod ist also in geringem Maße in Jodwasserstoff löslich und zwar beträgt die Maximallöslichkeit pro 100 g Jodwasserstoff berechnet mit $K = 202{,}6$ und unter der Annahme, daß Jod als J_2 in gefrierendem Jodwasserstoff löslich ist, 0,0035 g.

Jodwasserstoff und Kampfer.

Kampfer löste sich nicht oder nur in geringem Maße in Jodwasserstoff. Eine Erniedrigung konnte nicht konstatiert werden. Farbänderung trat auch nicht auf.

Jodwasserstoff und Aceton.

Mc. Jntosh und E. Archibald[1]) haben Verbindungen zwischen Jodwasserstoff einerseits und Alkohol, Äther und Aceton andrerseits isoliert. Sie brachten die genannten Stoffe bei —50° zusammen und filtrierten die entstehenden kristallinischen Niederschläge, die sich durch höhere Schmelzpunkte als —51° charakterisierten, durch eine besondere Vorrichtung ab. Für Aceton fanden sie, daß sich zwei Moleküle Aceton mit einem Molekül Jodwasserstoff vereinigen zu $[(CH_3)_2CO]_2HJ$. Bei Molekulargewichtsbestimmungen müßte darnach für Aceton in Jodwasserstoff das doppelte Molekulargewicht gefunden werden, falls diese Verbindung auch in der verdünnten Lösung beständig wäre.

Beim Zugeben von Aceton zu dem schwach violett gefärbten flüssigen Jodwasserstoff färbte sich die Flüssigkeit zitronengelb. Die Färbung hielt jedoch nur kurze Zeit an, um dann wieder in violett überzugehen; dabei schien der Jodwasserstoff völlig klar zu sein. Beim zweiten Zufügen von Aceton färbte sich die Flüssigkeit wieder braun und trübte sich merklich und bei weiterer Zugabe von Aceton bildeten sich zwei Schichten: eine untere große Schicht, die hellbraun

[1]) Journ. of the Chemical Society **85**, I, 1904, Transact. S. 924.

gefärbt war und eine schmale obere dunkelbraun gefärbte Schicht. Hiernach ist also eine gewisse geringe Masse Aceton in HJ löslich, während das Zufügen einer größeren Menge zur Bildung zweier Flüssigkeitsschichten führt.

Eine kryoskopische Bestimmung konnte natürlich nur nach dem ersten Einwurf, solange die Flüssigkeit völlig klar blieb, vorgenommen werden. Es ergaben sich folgende Werte:

Jodwasserstoff und Aceton.

$t = -51^0$ Tabelle 14. 1 mm = 0,00131°.

L	g	g in 100 l	M	mm	Δ	K	K_1	μ
61,8	0,0776	0,13	58	150	0,196	91	91	nicht bestimmt

Da die erhaltene Molekulardepression nach Tabelle 14 bis 91, also ca. die Hälfte der Konstante des Jodwasserstoffs beträgt, müssen zwei Moleküle Aceton als in Bindung durch Jodwasserstoff angenommen werden, d. h. durch die Molekulargewichtsbestimmung ist die Bildung eines Stoffes $[(CH_3)_2CO]_2HJ$ auch in Lösung wahrscheinlich gemacht.

Jodwasserstoff und Alkohol.

Sobald Alkohol zu flüssigem schwach violett gefärbten Jodwasserstoff gefügt wurde, färbte sich letzterer braun. Die Vereinigung beider geschah nicht sehr heftig, abweichend von Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff, wie noch beschrieben werden soll.

Jodwasserstoff und Alkohol.

$t = -51^0$ Tabelle 15 1 mm = 0,00131°.

L	g	g in 100 l	M	mm	Δ	K	K_1	μ
60,12	0,0570	0,10	46	132	0,173	83,8	83,8	nicht meßbar
60,12	0,1630	0,27	46	251	0,329	40,7	55,8	
60,12	0,2670	0,44	46	363	0,476	39,0	49,3	
60,12	0,3620	0,60	46	474	0,921	42,2	47,4	
60,12	0,4520	0,75	46	581	0,761	42,9	46,6	
60,12	0,5855	0,97	46	704	0,922	33,3	43,5	0,001
60,12	0,8987	1,49	46	930	1,218	26,1	37,5	0,021

Die Tabelle 15 zeigt, daß bis zur Konzentration von 0,75% keine Leitfähigkeit meßbar war. Von da ab zeigte sich Leitfähigkeit und man fand ebenso wie Intosh und seine Mitarbeiter[1]) Zunahme anstatt Abnahme der molekularen Leitfähigkeit mit der Konzentrationszunahme. Auf diese auffallende Erscheinung, die weiterhin in mehreren Fällen zu konstatieren war, wird später ausführlich zurückgekommen werden.

Aus der Tabelle ist ferner ersichtlich, daß die Molekulardepression bedeutend geringer ist, als bei den Lösungen von normalem Verhalten und mit wachsender Konzentration noch weiter abnimmt.

Es scheint also hier Assoziation stattzufinden, während doch die molekulare Leitfähigkeit eine Zunahme erfährt.

Jodwasserstoff und Essigsäure.

Wurde Essigsäure zu Jodwasserstoff gegeben, so trat ebenfalls ein Umschlag der Färbung in braun ein. Bei einer Zugabe von 0,0750 g Essigsäure blieb die Lösung noch vollkommen klar, trübte sich jedoch bei weiterem Zusatz, bis sich schließlich wie bei Aceton und Jodwasserstoff zwei Schichten bildeten: eine untere große hellbraunrot gefärbte und eine obere kleine dunkelbraunrot gefärbte Schicht. Auch hier konnte eine kryoskopische Bestimmung nur nach dem ersten Einwurf, solange der Jodwasserstoff völlig klar blieb, ausgeführt werden.

Jodwasserstoff und Essigsäure.

$t = -51^0$ Tabelle 16. 1 mm = 0,00131°.

L	g	g in 100 l	M	mm	Δ	K	K_1	μ
60,12	0,0750	0,13	60	50	0,056	26,9	26,9	nicht meßbar

Wie man erkennt, war nach diesem ersten Einwurf keine Leitfähigkeit zu messen, mit zunehmender Schichtbildung trat aber solche in erheblichem Maße auf. Scheinbar war dieselbe

[1]) loc. cit.

durch die obere Schicht bedingt, die infolge ihres großen Gehaltes an Essigsäure sehr stark leitet. Der sehr niedrige Wert der Molekulardepression deutet auf starke Assoziation hin.

Jodwasserstoff und Benzophenon.

Benzophenon löste sich leicht in Jodwasserstoff auf und gab eine braunrote klare Lösung. Eine lebhafte Reaktion war beim Lösen des Benzophenons nicht bemerkbar.

Jodwasserstoff und Benzophenon.

$t = -51°$. Tabelle 17. 1 mm = 0,00131°.

L	g	g in 100 l	M	Δ	mm	K	K_1	μ
60,12	0,1075	0,18	182	0,130	99	132,3	132,3	nicht meßbar
60,12	0,2090	0,35	182	0,197	150	73,3	103,1	0,034
60,12	0,2648	0,44	182	0,228	174	60,8	94,2	0,061
60,12	0,3575	0,59	182	0,240	183	14,2	73,5	0,142
60,12	0,4235	0,70	182	0,262	200	36,5	67,7	0,199

Beim ersten Einwurf war Leitfähigkeit noch nicht meßbar; sie wurde merklich beim zweiten Einwurf und nahm weiter zu mit der Konzentration. Aus der Tabelle 17 ist ferner ersichtlich, daß die Molekulardepression wiederum geringer ist als bei Toluol und Cymol und mit der Konzentrationszunahme abnimmt, was auf Assoziation hindeutet.

Latente Schmelzwärme.

Mit Hilfe der gefundenen Konstanten $K = 202{,}6$ wurde die latente Schmelzwärme des Jodwasserstoffs berechnet.

$$W = 4{,}13.$$

B. Bromwasserstoff.

a) Darstellung des Bromwasserstoffs.

Während bei Jodwasserstoff, infolge seines starken Reduktionsvermögens, alle Gefäßverschlüsse durch Glasschliffe

ausgeführt werden mußten, machte sich dies bei den übrigen Halogenwasserstoffen und bei Schwefelwasserstoff nicht nötig. Auch konnte das Einleitungsrohr, welches beim Jodwasserstoffgefrierrohr angeschmolzen sein mußte (vergl. w. o.), und im unteren Teile mündete, fortfallen. Dieses Rohr wurde durch ein Einleitungsrohr ersetzt, welches durch die zweite Bohrung eines das Gefrierrohr verschließenden Gummistopfens bis auf den Boden des Leitfähigkeitsgefäßes geführt wurde. Dies war nötig, denn das Verdichten war viel schneller möglich, wenn man das Einleitungsrohr mit der Spitze in kondensierte Flüssigkeit tauchte. Das Gefriergefäß hatte ebenfalls eine Marke, bis zu welcher das Volumen ausgemessen war. Der Platz, den das Widerstandsthermometer und der Rührer einnahmen, war ebenso wie beim Jodwasserstoff berücksichtigt worden.

Das Einleitungsrohr wurde in dem Maße als sich Gas verdichtete in die Höhe gezogen, denn beim Ausmessen des Volumens bis zur Marke befand sich das Rohr nicht im Gefäß. Nachdem durch dieses Rohr das Gas eingeleitet und verflüssigt worden war, wurde das Rohr herausgezogen und durch einen Glasstab ersetzt, der an seinem Ende zu einem Häkchen ausgezogen war. Dieser Glasstab diente erstens zum Verschluß des Loches im Gummistopfen und zugleich zum Hochziehen des Rührers bei den Leitfähigkeitsbestimmungen. Durch eine zweite Bohrung im Gummistopfen wurde das Thermometer eingeführt in das Gefriergefäß. Im übrigen war das zu diesen Untersuchungen verwendete Gefrierrohr in der gleichen Weise wie das für die Jodwasserstoffbestimmungen verwendete ausgestattet.

Der Bromwasserstoff wurde durch Einwirkung von Brom auf in Wasser aufgeschwemmtem roten Phosphor dargestellt. Aus dem Entwicklungsgefäß wurde das Gas zunächst in einen kleinen Trockenturm geleitet, um durch eine Schicht Tonscherben, die mit feuchtem roten Phosphor überzogen waren, von anhaftendem Brom befreit zu werden. Alsdann passierte der Bromwasserstoff einen großen Trockenturm, der mit Watte

und Phosphorpentoxyd gefüllt war. Hier wurde das Gas getrocknet und schließlich noch durch zwei U-förmige Röhren geleitet, in denen zunächst wie bei Jodwasserstoff durch geeignete Kühlung eine kleine Menge Gas verdichtet wurde, um auf diese Weise eine fraktionierte Destillation der Flüssigkeit zu erzielen. Spuren von Feuchtigkeit und Brom wurden in diesen Rohren zurückgehalten, sodaß der die U-Rohre mit dem Kapillarrohr verbindende Gummischlauch selbst nach öfterem Gebrauch durch den Bromwasserstoff nicht angegriffen wurde.

Zur Darstellung ist noch zu bemerken, daß das Brom nur tropfenweise in den Entwicklungskolben zugelassen werden darf, da sonst die Reaktion äußerst heftig verläuft. Auch wurde am Anfang das Entwicklungsgefäß mit Wasser gekühlt. Für die Darstellung von 38 g Bromwasserstoff, der bis zur Marke das Gefriergefäß füllte, waren ca. 60 g Brom, 6 g roter Phosphor und 12 g Wasser nötig.

b) Versuch mit Bromwasserstoff.

Der verflüssigte Bromwasserstoff war stets farblos und vollkommen klar. Am Licht wurde er nicht verändert. Die Unterkühlung und die Kristallausscheidung waren stets gering.

Toluol und Cymol, die in Bromwasserstoff keine Leitfähigkeit ergaben, wurden zur Bestimmung der Gefrierkonstante desselben verwendet. Es gilt hier dasselbe wie das beim Jodwasserstoff Gesagte, und es sei daher auf diesen verwiesen.

Der Vergleichswiderstand für die thermische Messung betrug 16,35 Ohm, woraus sich dt zu 0,00109° pro mm berechnet. Der Gefrierpunkt des Bromwasserstoffs liegt bei —86°. Die Badtemperatur wurde bei —96° konstant gehalten. Hier mußte also bereits mit flüssiger Luft gearbeitet werden.

Bromwasserstoff und Toluol.

$t = -86^0$ Tabelle 18. 1 mm = 0,00109°

L	g	g in 100 l	M	mm	Δ	K	K_1	μ
38	0,1080	0,28	92	265	0,289	93,6	93,6	nicht meßbar
38	0,2232	0,59	92	566	0,617	99,6	96,6	
38	0,2810	0,74	92	696	0,759	85,7	94,4	
38	0,3055	0,80	92	748	0,815	82,2	93,2	
38	0,4030	1,06	92	1004	1,094	99,9	94,9	
38	0,5095	1,34	92	1250	1,363	87,9	93,6	

Mittel: $K = 94{,}4$.

Wie aus der Tabelle 18 ersichtlich, trat Leitfähigkeit selbst bei 1,34% Konzentration nicht auf.

Bromwasserstoff und Cymol.

$t = -86^0$ Tabelle 19. 1 mm = 0,00109°

L	g	g in 100 l	M	mm	Δ	K	K_1	μ
38	0,0760	0,20	134	128	0,140	93,8	93,8	nicht meßbar
38	0,1530	0,41	134	260	0,283	95,0	94,2	
38	0,2300	0,61	134	393	0,428	95,9	94,8	
38	0,4250	1,12	134	703	0,766	88,2	91,8	

Mittel: $K = 93{,}7$.

Auch hier trat keine Leitfähigkeit auf. Als Mittel aus den mit Toluol und Cymol erhaltenen Molekulardepressionen ergibt sich als Konstante des Bromwasserstoffs

$$K = 94{,}1$$

Bromwasserstoff und Thymol.

$t = -86^0$ Tabelle 20. 1 mm = 0,00109°

L	g	g in 100 l	M	mm	Δ	K	K_1	μ
38	0,1250	0,33	150	166	0,181	82,6	82,6	0,552
38	0,2430	0,64	150	214	0,233	25,2	54,7	1,100
38	0,4000	1,05	150	224	0,244	4,0	34,8	1,978
38	0,5520	1,45	150	238	0,259	5,8	26,7	2,240

Thymol löste sich ohne Reaktionserscheinungen und ohne Farbänderung leicht in Bromwasserstoff. Während das reine Lösungsmittel keine meßbare Leitfähigkeit zeigte, trat dieselbe nach dem ersten Einwurf in das Bereich der Meßbarkeit und wuchs sehr stark mit Zunahme der Konzentration, wohingegen die Molekulardepressionen stetig und rasch abnahmen.

Bromwasserstoff und Benzophenon.

$t = -86°$. Tabelle 21. 1 mm = 0,00109°.

L	g	g in 100 l	M	mm	Δ	K	K_1	μ
38	0,1430	0,38	182	165	0,180	87,1	87,1	0,201
38	0,3023	0,80	182	236	0,257	33,7	58,8	0,520
38	0,4440	1,17	182	298	0,325	35,7	50,8	0,988
38	0,6715	1,77	182	313	0,450	48,2	46,3	1,240

Auch Benzophenon löste sich leicht ohne Reaktion und Farbänderung. Das reine Lösungsmittel zeigte keine meßbare Leitfähigkeit. Auch hier lag nach dem ersten Einwurf die Leitfähigkeit bereits im Bereiche der Meßbarkeit und wuchs mit der Konzentration, jedoch nicht in so starkem Maße wie bei Thymol; während z. B. bei Thymol bei einer 1,45%igen Lösung die molekulare Leitfähigkeit 2,240 betrug, war die Größe bei Benzophenon bei 1,77%igen Lösung nur 1,340. Auch die Molekulardepression nimmt nicht so stark und rasch ab wie bei Thymol, offenbar ist also das Assoziationsbestreben bei Benzophenon nicht so groß wie bei Thymol.

Bromwasserstoff und Alkohol.

Während die Vereinigung von Jodwasserstoff und Alkohol ohne merkliche Reaktion geschah, vereinigen sich Alkohol und Bromwasserstoff explosionsartig. Über der Flüssigkeit waren dichte weiße Nebel sichtbar. Der eingetropfte Alkohol spritzte beim Berühren mit dem Bromwasserstoff, infolgedessen war es nötig nach jedem Zulassen von Alkohol das Gefriergefäß etwas zu schwenken, um die an den Wandungen sich bildenden Tropfen wieder in die Flüssigkeit hineinzuspülen.

Bromwasserstoff und Alkohol.

$t = -86°$. Tabelle 22. 1 mm = 0,00109°.

L	g	g in 100 l	M	mm	Δ	K	K_1	μ
38	0,0570	0,15	46	89	0,097	29,7	29,7	—
38	0,0955	0,25	46	208	0,227	58,8	41,5	—
38	0,1520	0,40	46	296	0,323	29,8	37,1	—
38	0,2120	0,56	46	415	0,452	37,5	37,3	—
38	0,0930	0,24	46	144	0,157	29,5	29,5	—
38	0,1690	0,44	46	234	0,255	22,6	26,4	—
38	0,2240	0,59	46	383	0,417	49,8	32,5	—
38	0,2455	0,64	46	437	0,476	48,9	33,9	—
38	0,3630	0,96	46	745	0,812	50,0	39,2	—

Der Alkohol verursachte keine Farbänderung, auch blieb der Bromwasserstoff vollkommen klar. Trotz der äußerst heftigen Reaktion konnte bemerkenswerter Weise keine meßbare Leitfähigkeit beobachtet werden.

Die Molekulardepressionen betragen im Durchschnitt etwa $^1/_3$ der normalen Konstante; daß die Werte etwas stark schwanken, erklärt sich aus der beim Zusatz des Alkohols eintretenden heftigen Reaktion. Die Menge des tatsächlich in Lösung vorhandenen Alkohols ist nicht genau bestimmbar.

Bromwasserstoff und Essigsäure.

$t = 86°$ Tabelle 23. 1 mm = 0,00169°.

L	g	g in 100 l	M	mm	Δ	K	K_1	μ
33	0,1600	0,42	60	81	0,099	14,2	14,2	nicht meßbar
38	0,2600	0,68	60	156	0,170	16,2	14,9	
38	0,3395	0,89	60	213	0,232	17,8	15,6	0,008
38	0,6330	1,66	60	414	0,451	17,3	16,1	0,050
38	0,9220	2,42	60	610	0,665	16,9	16,4	0,072

Um zu vermeiden, daß die Kapillare der Pipette, aus der die Essigsäure tropfte, zufror, wurde das enge Rohr vor dem Einblasen stets ein wenig angewärmt. Die Vereinigung von

Bromwasserstoff und Essigsäure geschah ohne Reaktion. Die Lösung blieb klar und farblos. Die Assoziation war sehr groß. Die Molekulardepression betrug nur noch $^1/_6$ der normalen Konstante, und zeigt eine bemerkenswerte Konstanz. Meßbare Leitfähigkeit trat erst beim dritten Einwurf bei einer Konzentration von 0,9% auf, auch war die Größe der molekularen Leitfähigkeit nur gering. Immerhin kann man aber in Tabelle 23 das Anwachsen der molekularen Leitfähigkeit mit der Konzentration deutlich beobachten.

Bromwasserstoff und Benzoesäure.

Während Essigsäuse leicht löslich in Bromwasserstoff war, nahm das Lösen von Benzoesäure längere Zeit in Anspruch.

Bromwasserstoff und Benzoesäure.

$t = -86^0$ Tabelle 24. 1 mm = 0,00109°.

L	g	g in 100 l	M	mm	Δ	K	K_1	μ
38	0,1050	0,28	122	214	0,233	103,0	103,0	—
38	0,2155	0,57	122	418	0,456	93,3	99,0	—
38	0,3385	0,89	122	629	0,687	86,9	83,0	0,010
38	0,4670	1,23	122	796	0,868	65,7	86,0	0,017

Bromwasserstoff und Benzoesäure vereinigten sich ohne besondere Reaktion und ohne daß Farbänderung auftrat. Wie man in Tabelle 24 sieht, ist die Molekulardepression gleich der Konstanten. Leitfähigkeit war erst meßbar bei einer Konzentration von 0,9%. Die molekulare Leitfähigkeit war sehr klein, sie wuchs ebenfalls mit der Konzentration.

Bromwasserstoff und Jod.

Etwa 0,01 g Jod wurden in 38 g Bromwasserstoff gebracht. Durch kräftiges Rühren wurde die Lösung bald hellrosa (Farbe wie Kobaltnitratlösung); der größere Teil blieb jedoch ungelöst, weshalb eine kryoskopische Bestimmung nicht ausgeführt werden konnte.

Bromwasserstoff und Brom.

0,05 g Brom wurden zu ca. 30 g Bromwasserstoff gegeben; derselbe färbte sich braungelb. Der größte Teil setzte sich jedoch ungelöst am Boden ab.

Latente Schmelzwärme.

Mit Hilfe der Konstante $K = 94{,}1$ berechnet sich die latente Schmelzwärme zu

$$W = 7{,}44.$$

C. Chlorwasserstoff.

a) Darstellung des Chlorwasserstoffs.

Für die Bestimmungen in Chlorwasserstoff wurden dieselben Gefäße benutzt, wie bei den Gefrierpunktsbestimmungen in Bromwasserstoff.

Der Chlorwasserstoff wurde wie üblich durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf reines Chlorammonium erhalten. Die Darstellung geschah im Kippschen Apparat. Das Gas wurde zunächst durch eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure geleitet und dann durch einen großen Trockenturm geführt, welcher mit Watte und Phosphorpentoxyd gefüllt war, um dem Chlorwasserstoff die letzten Spuren von Wasser zu entziehen. Von hier aus gelangte das Gas direkt in das Gefriergefäß, das sich in einem Petrolätherbade befand, der durch flüssige Luft bis -112^0 gekühlt wurde. Man verzichtete also hier auf ein Fraktionieren, weil ein zweites Weinholdgefäß mit flüssiger Luft zu kühlen gewesen wäre. Wie aber spätere Versuche erkennen lassen, konnte der so kondensierte Chlorwasserstoff merkliche Mengen Wasser nicht enthalten. Wenn man die Temperatur konstant bei -112^0 hält, kann man einen sehr raschen Strom von Chlorwasserstoff anwenden, und die Verdichtung läßt sich dadurch sehr beschleunigen. Der so erhaltene Chlorwasserstoff war farblos und klar. Im allgemeinen ergab sich, daß die spezifische

Leitfähigkeit des reinen Chlorwasserstoffs größer war als diejenige der anderen Halogenwasserstoffsäuren, und der Grund mochte wohl darin liegen, daß der Chlorwasserstoff nicht erst noch einmal fraktioniert destilliert wurde, wie die anderen Säuren, und daher vielleicht noch gewisse Verunreinigungen enthielt. Intosh und seine Mitarbeiter[1]) geben allerdings für Chlorwasserstoff auch eine größere spezifische Leitfähigkeit als für die anderen Säuren an (siehe S. 36).

b) Versuche mit Chlorwasserstoff.

Der Gefrierpunkt von reinem Chlorwasserstoff liegt bei -112^0. Der Vergleichswiderstand betrug 13,49 Ohm und dt berechnete sich zu $0{,}00087^0$ pro mm. Die Badtemperatur wurde bei -120^0 konstant gehalten. Auch hier war die Kristallabscheidung und die Unterkühlung eine geringe, es war also unnötig einzuimpfen.

Die Gefrierkonstante wurde wieder mit Toluol und Cymol als gelösten Stoffen bestimmt. Die Gründe, weshalb die mit diesen Stoffen erhaltenen Molekulardepressionen als Gefrierkonstanten anzusehen sind, sind schon beim Jodwasserstoff erörtert, und es sei hier auf das beim Jodwasserstoff Gesagte verwiesen.

Chlorwasserstoff und Toluol.

$t = -112^0$. Tabelle 25. 1 mm = $0{,}00087^0$.

L	g	g in 100 l	M	mm	Δ	K	K_1	μ
22	0,1173	0,53	92	333	0,289	49,9	49,9	nicht bestimmt
22	0,1958	0,89	92	558	0,485	50,5	50,3	
22	0,2543	1,16	92	709	0,616	45,3	48,6	
22	0,1190	0,54	92	330	0,286	48,8	48,8	nicht meßbar
22	0,1990	0,90	92	561	0,487	50,9	49,9	
22	0,3175	1,44	92	890	0,773	48,8	49,1	

Mittel: $K = 49{,}5$.

[1]) loc. cit.

Chlorwasserstoff und Cymol.

$t = -112°$. Tabelle 26. 1 mm = 0,00087°.

L	g	g in 100 l	M	mm	Δ	K	K_1	μ
22	0,0826	0,38	134	163	0,141	50,6	50,6	nicht bestimmt
22	0,3656	1,66	135	738	0,641	52,0	51,9	
22	0,0880	0,40	134	163,5	0,142	47,9	47,9	nicht meßbar
22	0,2230	1,01	134	432,0	0,376	51,2	49,1	
22	0,3335	1,52	134	655,0	0,570	51,8	50,4	
22	0,3955	1,80	134	782,5	0,681	52,8	50,8	

Mittel: $K = 50,1$.

Als Mittel aus den Werten, die mit Toluol und Cymol gefunden wurden, berechnet sich als Konstante des Chlorwasserstoffs

$$K = 49,8.$$

Beim Chlorwasserstoff wurden die Molekulargewichtsbestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen auf dieselben Stoffe ausgedehnt, wie beim Bromwasserstoff.

Chlorwasserstoff und Benzophenon.

$t = -112°$. Tabelle 27. 1 mm = 0,00087°.

L	g	g in 100 l	M	mm	Δ	K	K_1	μ
22	0,0480	0,22	182	73	0,064	53,4	53,4	nicht bestimmt
22	0,0770	0,35	182	90	0,078	19,3	40,6	
22	0,1060	0,48	182	131	0,114	49,8	43,1	
22	0,1405	0,64	182	182	0,158	51,2	45,0	
22	0,2110	0,96	182	238	0,206	27,8	39,3	
22	0,1002	0,47	182	136	0,118	46,2	46,1	1,056
22	0,2060	0,96	182	213	0,185	24,8	35,1	2,202

Das Benzophenon löste sich leicht unter Zischen in Chlorwasserstoff und färbte denselben gelb. Offenbar ging die Reaktion unter Wärmeentwicklung vor sich. Die Abweichungen der gefundenen Molekulardepressionen von der normalen Konstante sind, wie man erkennt, nicht sehr erheblich. Die molekulare Leitfähigkeit war, wie Tabelle 27 zeigt, beträchtlich und nahm mit der Konzentration zu.

Chlorwasserstoff und Benzoesäure.

$t = -112°$. Tabelle 28. 1 mm = 0,00087°.

L	g	g in 100 l	M	mm	Δ	K	K_1	μ
21,5	0,0723	0,34	122	137	0,119	43,2	43,1	nicht bestimmt
21,5	0,1574	0,73	122	236	0,205	26,5	34,2	
21,5	0,0900	0,42	122	173	0,150	43,7	43,7	0,065
21,5	0,1660	0,77	122	295	0,257	36,9	40,6	0,109
21,5	0,2820	1,31	122	494	0,430	39,1	40,0	0,186

Benzoesäure ist wie auch in Bromwasserstoff nicht sehr leicht löslich. Die Lösung in Chlorwasserstoff war farblos und klar. Das Assoziationsbestreben von Benzoesäure in Chlorwasserstoff ist, wie aus den in Tabelle 28 mitgeteilten Werten ersichtlich, nicht sehr groß. Die molekulare Leitfähigkeit wächst mit der Konzentration und ist bei entsprechender Konzentration etwa 10 mal so groß als diejenige, die Benzoesäure in Bromwasserstoff hervorruft.

Chlorwasserstoff und Alkohol.

$t = -112°$ Tabelle 29. 1 mm = 0,00087°.

L	g	g in 100 l	M	mm	Δ	K	K_1	μ
21,5	0,0770	0,36	46	80	0,070	9,0	9,0	0,029
21,5	0,1420	0,66	46	249	0,217	22,4	15,3	0,013
21,5	0,2095	0,97	46	333	0 290	11,2	13,7	0,015
21,5	0,3740	1,74	46	602	0,524	14,1	13,8	0,015
21,5	0,1945	0,44	46	112	0,097	10,2	10,2	0,026
21,5	0,1770	0,78	46	204	0,177	10,3	10,2	0,020
21,5	0,2470	1,15	46	382	0,332	20,2	12,9	0,014

Die Vereinigung von Chlorwasserstoff und Alkohol erfolgte analog der von Bromwasserstoff und Alkohol explosionsartig. Dicke weiße Nebel waren auch hier unmittelbar nach der Vereinigung über der Flüssigkeit sichtbar. Die Flüssigkeit selbst blieb völlig klar und farblos. Wie aus den in Tabelle 29 angegebenen Werten für die Molekulardepression ersichtlich, ist

die Assoziation ebenso groß wie bei Bromwasserstoff; nur tritt bei Chlorwasserstoff im Gegensatz zu Bromwasserstoff Leitfähigkeit auf. Und zwar nimmt hier bemerkenswerterweise die molekulare Leitfähigkeit einen normalen Verlauf; sie nimmt mit zunehmender Konzentration ab, wenn auch nur in geringem Maße.

Chlorwasserstoff und Essigsäure.

$t = -112^0$ Tabelle 30. 1 mm = 0,00109°.

L	g	g in 100 l	M	mm	Δ	K	K_1	μ
21,5	0,0805	0,37	60	107	0,093	14,9	14,9	0,090
21,5	0,1560	0,73	60	162	0,141	8,9	11,7	0,150
21,5	0,2445	1,14	60	284	0,247	15,5	13,0	0,234
21,5	0,3375	1,57	60	338	0,294	6,5	11,2	0,340
21,5	0,4300	2,00	60	375	0,326	5,7	9,8	0,349
21,5	0,0676	0,31	60	62	0,055	10,5	10,5	0,038
21,5	0,1361	0,65	60	128	0,111	10,5	10,5	0,104
21,5	0,2286	1,06	60	207	0,280	9,9	10,2	0,240
21,5	0,3191	1,48	60	272	0,237	8,0	9,6	0,243

Essigsäure löste sich in Chlorwasserstoff schnell ohne Reaktion. Die gebildete Lösung war farblos. Die molekulare Leitfähigkeit zeigte wieder einen anormalen Verlauf, denn sie nahm zu mit wechselnder Konzentration. Die molekulare Depression änderte sich mit der Konzentration nicht und betrug etwa $^1/_6$ der Gefrierkonstante.

Chlorwasserstoff und Thymol.

$t = -112^0$ Tabelle 31. 1 mm = 0,00087°.

L	g	g in 100 l	M	mm	Δ	K	K_1	μ
21,5	0,0550	0,26	150	52	0,045	26,4	26,4	0,823
21,5	0,1062	0,49	150	111	0,097	32,8	29,4	1,526
21,5	0,1694	0,70	150	156	0,136	29,2	29,4	2,036
21,5	0,0977	0,45	150	106	0,092	30,4	30,4	1,458
21,5	0,1705	0,79	150	186	0,162	30,0	30,6	2,442
21,5	0,2475	1,15	159	265	0,231	28,9	30,1	3,122
21,5	0,3305	1,54	150	355	0,309	30,3	30,2	4,641

Chlorwasserstoff und Thymol vereinigten sich ohne Reaktion zu einer zitronengelben Lösung. Die zu niedrigen Molekulardepressionen deuten auf Assoziation hin. Die Zunahme der molekularen Leitfähigkeit ist, wie man in Tabelle 31 sieht, besonders deutlich, auch die absolute Größe der molekularen Leitfähigkeit ist ziemlich beträchtlich, sie ist bei gleicher Konzentration doppelt so groß wie die entsprechende Leitfähigkeit bei Bromwasserstoff.

Chlorwasserstoff und Jod.

Gore[1]) gibt an, daß sich Jod in Chlorwasserstoff reichlich zu einer purpurroten Flüssigkeit löst. Versuche, die angestellt wurden, ergaben, daß in Chlorwasserstoff von ca. — 100° eingetragenes Jod sich zu Boden setzte und nicht die geringste Farbänderung veranlaßte. Eine Gefrierpunktsänderung des Chlorwasserstoffs konnte trotz der Gegenwart des Jods ebenfalls nicht konstatiert werden.

Chlorwasserstoff und Aluminium.

Gore[1]) gibt weiter an, daß sich Aluminium rasch unter Gasentwicklung in flüssigem Chlorwasserstoff löse. Auch diese Beobachtung konnte nicht bestätigt werden. 0,03 g Aluminiumpulver wurden in 21,5 g Chlorwasserstoff eingebracht und die Flüssigkeit längere Zeit kräftig gerührt. Die Aluminiumteilchen schwammen in dem flüssigen Chlorwasserstoff herum, ohne sich zu lösen und ohne daß Gasentwicklung hätte beobachtet werden können. Auch auf der Brücke wurde beim Ausfrieren dieselbe Einstellung wie beim reinen Lösungsmittel beobachtet.

Chlorwasserstoff und Wasser.

Interessant war es, die Einwirkung von Wasser, die auf Chlorwasserstoffgas so lebhaft ist, auch auf flüssigen Chlorwasserstoff festzustellen; wichtig auch deshalb, weil die Vermutung nahe lag, daß infolge ungenügender Reinigung Feuchtig-

[1]) Phil. Mag. [4] **29**, 541 (1866).

keit im Chlorwasserstoff sein konnte, die eventuell die beobachteten Leitfähigkeiten bedingte.

Der zur Messung verwendete Chlorwasserstoff war vollkommen klar und zeigte so gut wie keine Leitfähigkeit. Sobald Wasser eingetropft wurde, traten kleine Explosionen auf und das Gefrierrohr füllte sich mit dichten weißen Nebeln, dabei trübte sich die Flüssigkeit und Klümpchen von Eis schwammen darin. Selbst als der Chlorwasserstoff bis zum Sieden gebracht wurde, verschwanden die Eispartikelchen nicht. Eine Erniedrigung des Gefrierpunktes und Auftreten von Leitfähigkeit konnte infolge der Anwesenheit des Wassers nicht festgestellt werden. Sobald aber zu der trüben Flüssigkeit ein löslicher Stoff zugegeben wurde, (in diesem Falle war Benzoesäure verwendet worden), trat Erniedrigung und Leitfähigkeit ein. Aus dem Verhalten des Wassers gegen den flüssigen Halogenwasserstoff kann wohl geschlossen werden, daß zwar möglicherweise die Bildung eines Hydrates erfolgt, daß jedoch dieses in dem überschüssigen Halogenwasserstoff unlöslich ist.

Chlorwasserstoff und Ammoniak.

Es sollte weiterhin festgestellt werden, wie sich wasserfreier flüssiger Chlorwasserstoff und trocknes Ammoniakgas zu einander verhalten. Um den Versuch gleich quantitativ zu gestalten, wurde folgendermaßen verfahren. Das Einleitungsrohr, das sonst zum Einleiten des Chlorwasserstoffs in das Gefriergefäß benutzt wurde, wurde bei diesem Versuch nicht durch den bei der Beschreibung des Gefriergefäßes (siehe Bromwasserstoff) angegebenen Glasstab ersetzt, sondern diente jetzt sekundär zum Einleiten des Ammoniakgases, das auf folgende Weise entwickelt wurde. In einem kurzen Rohr, das an einer Seite zu einer feinen Öffnung ausgezogen war, befand sich in der Mitte des Rohres zwischen Glaswolle gebettet eine Tablette Chlorammonium von bekanntem Gewicht (0,1750 g); beiderseitig folgten auf die Glaswolle kleine Stückchen Ätzkali. Die verengte Öffnung des Rohres wurde nun durch einen Gummischlauch mit dem Einleitungsrohr ver-

bunden und das Ätzkali schwach erwärmt. Dabei schmolz dasselbe und gelangte an die Tablette, die nun rasch durch das geschmolzene Ätzkali zersetzt wurde. Während dieser Operation wurde durch das Rohr ein von Kohlensäure und Wasser befreiter Luftstrom geleitet, der das gebildete Ammoniak vor sich her in das Gefriergefäß trieb.

Eine lebhafte Vereinigung von Chlorwasserstoff und Ammoniak war nicht zu bemerken. Der Chlorwasserstoff trübte sich, große Flocken schwammen darin herum und das Einleitungsrohr verstopfte sich bald durch gebildetes Chlorammonium. Eine Änderung im Gefrierpunkt gegenüber dem reinen Lösungsmittel trat nicht auf. Ammoniak bildet also auch mit flüssigem Chlorwasserstoff Chlorammonium, welches jedoch ungelöst in dem überschüssigen flüssigen Chlorwasserstoff bleibt.

Interessant ist, daß die Vereinigung von Ammoniak und Chlorwasserstoff hier auch bei völligem Ausschluß von Wasser vor sich zu gehen scheint.

Latente Schmelzwärme.

Mit Hilfe der Konstanten $K = 49{,}9$ wurde die latente Schmelzwärme berechnet

$$W = 10{,}3.$$

D. Schwefelwasserstoff.

Für die Gefrierpunktsbestimmungen und Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem Schwefelwasserstoff wurden dieselben Apparate benutzt, welche bei flüssigem Chlor- und Bromwasserstoff diesen Bestimmungen dienten.

a) Darstellung des Schwefelwasserstoffs.

Zunächst wurde versucht, den aus Schwefeleisen durch Einwirkung von Salzsäure entwickelten Schwefelwasserstoff zu verdichten. Es ergab sich, daß der nebenbei entstehende

Wasserstoff die Verdichtung durch bloße Abkühlung bei gewöhnlichem Druck verhinderte. Selbst bei Abkühlung des Verdichtungsgefäßes bis nahe an den Gefrierpunkt (— 82,8°) verdichteten sich nur geringe Mengen. Auch die Darstellung reinen Schwefelwasserstoffs aus den von Cl. Winkler empfohlenen Würfeln von Schwefelbarium, die in einem Kippschen Apparat mit Säure zersetzt wurden, erwies sich als nicht rationell. Das von Merck bezogene Schwefelbarium reichte nämlich bei völliger Füllung eines größeren Kippschen Apparates nur für die Darstellung von etwa 20 g Schwefelwasserstoffs aus. Da dann der Apparat gründlich gereinigt werden mußte, war diese Darstellungsweise sehr zeitraubend. Am besten erfolgte die Darstellung aus Kaliumsulfhydrat durch Zerlegung mit konzentrierter Salzsäure.

Eine Lösung von 1 Teil Kaliumhydroxyd in 1 Teil Wasser wurde mit aus Schwefeleisen dargestelltem Schwefelwasserstoff gesättigt. Es verwies sich als zweckmäßig Kalium- nicht Natriumhydroxyd zu nehmen, da Kaliumsulfhydrat bedeutend leichter in Wasser löslich ist, und man so bei der Darstellung mit kleinen Flüssigkeitsmengen arbeiten kann. Die Entwicklung erfolgte nun so, daß man die konzentrierte Lösung des Sulfhydrates zu einer konzentrierten Salzsäure aus einem Scheidetrichter fließen ließ, was sich als zweckmäßiger erwies, als die umgekehrte Anordnung, da im ersten Fall Nachentwicklung nach Abstellung des Sulfhydratzuflusses ausgeschlossen war. Es entwickelte sich in der Kälte ein je nach der Menge des einfließenden Kaliumsulfhydrates mehr oder weniger starker Strom von Schwefelwasserstoff. Das freiwerdende nunmehr reine Gas ließ sich leicht durch eine Mischung von Alkohol und freier Kohlensäure verdichten. Der Gasstrom wurde zunächst durch einen mit Chlorcalcium gefüllten Trockenturm geleitet. Hier gab er die größte Menge der anhaftenden Feuchtigkeit ab und passierte nun zur völligen Trocknung einen großen mit Watte und Phosphorpentoxyd gefüllten Turm. Das aus diesem Turm austretende Gas wurde nun auf gleiche Weise wie bei Brom- und Jodwasserstoff an-

gegeben von event. anderen anhaftenden Verunreinigungen durch fraktionierte Destillation gereinigt.

Der auf diese Weise dargestellte Schwefelwasserstoff war klar und farblos; er erinnerte mehr an das Aussehen des destillierten Wassers als an dasjenige des Schwefelkohlenstoffs. Das Leitvermögen des reinen Schwefelwasserstoffs war nicht meßbar.

b) Versuche mit Schwefelwasserstoff.

Zur Konstantenbestimmung dienten auch hier aus den bei Jodwasserstoff genannten Gründen Toluol und Cymol.

Schwefelwasserstoff gefriert bei $-82{,}9^0$ (vgl. die Angaben S. 36). Der Vergleichswiderstand betrug bei den Messungen 16,37 Ohm und dt wurde daraus zu $0{,}00107^0$ pro mm berechnet. Die Badtemperatur wurde konstant bei -96^0 gehalten.

Die Verdichtung konnte, wie schon oben angegeben, mit Hilfe von Alkohol und fester Kohlensäure geschehen, während für die Erreichung der Gefriertemperatur die Anordnung zur Kühlung durch flüssige Luft zur Anwendung kommen mußte. Unterkühlung und Kristallabscheidung waren gering, infolgedessen war das Einleiten des Gefrierens durch Einimpfen nicht nötig.

Wie aus den Untersuchungen von Intosh und Steele[1]) hervorgeht, beträgt die Dichte des Schwefelwasserstoffs beim Gefrierpunkt 1,004. Um die Elektroden des Gefriergefäßes völlig zu bedecken, waren 17,07 g Schwefelwasserstoff nötig.

Schwefelwasserstoff und Toluol.

$t = -82{,}9$. Tabelle 32. 1 mm = $0{,}00107^0$.

L	g	g in 100 l	M	mm	Δ	K	K_1	μ
17,07	0,0602	0,36	92	136	0,146	38,2	38,2	nicht meßbar
17,07	0,1007	0,61	92	246	0,263	45,4	41,0	
17,07	0,1807	1,12	92	453	0,485	43,5	42,1	
17,07	0,2940	1,78	92	718	0,768	39,2	41,0	

Mittel: $K = 40{,}6$.

[1]) loc. cit.

Schwefelwasserstoff und Cymol.

$t = -82{,}9$. Tabelle 33. 1 mm = 0,00107°.

L	g	g in 1001	M	mm	Δ	K	K_1	μ
17,07	0,0880	0,52	134	121	0,129	33,7	33,7	nicht meßbar
17,07	0,1810	1,06	134	255	0,273	35,3	34,7	
17,07	0,2955	1,73	134	460	0.492	43,8	38,1	
17,07	0,3960	2,32	134	594	0,636	32,7	36,7	
17,07	0,4930	2,89	134	770	0,824	44,4	38,2	

Mittel: $K = 36{,}0$.

Als Mittel aus den mit Toluol und Cymol gefundenen Werten, die bis auf die Versuchsfehler als übereinstimmend angesehen werden können, ergibt sich als Konstante des Schwefelwasserstoffs $\boldsymbol{K = 38{,}3.}$

Wie aus den Tabellen ersichtlich, trat also auch hier bei Zusatz von Kohlenwasserstoffen keine meßbare Leitfähigkeit ein. Die Lösungen waren farblos und klar. Eine lebhafte Reaktion beim Einbringen von Toluol und Cymol war nicht zu bemerken. Zur weiteren Untersuchung kamen dieselben Stoffe wie bei den Halogenwasserstoffsäuren.

Schwefelwasserstoff und Alkohol.

$t = -82{,}9$. Tabelle 34. 1 mm = 0,00107°.

L	g	g in 1001	M	mm	Δ	K	K_1	μ
17,07	0,0774	0,45	46	295	0,316	32,0	32,0	nicht meßbar
17,07	0,1382	0,81	46	499	0,534	28,2	30,2	
17,07	0,1847	1,08	46	584	0,625	15,4	26,6	
17,07	0,2317	1,36	46	635	0,679	9,2	23,0	

Die Vereinigung von Schwefelwasserstoff und Alkohol geschah ohne jede Reaktion. Die Lösung war farblos und klar. Die Molekulardepression ist, wie aus der Tabelle ersichtlich, zunächst der Konstanten gleich; mit wachsender Konzentration scheint sich jedoch eine Assoziation der ge-

lösten Moleküle bemerkbar zu machen. Meßbares Leitvermögen konnte nicht festgestellt werden.

Schwefelwasserstoff und Essigsäure.

$t = -82{,}9°$. Tabelle 35. 1 mm = 0,00107°.

L	g	g in 100 l	M	mm	Δ	K	K_1	μ
17,07	0,1915	1,12	60	290	0,310	16,6	16,6	nicht meßbar
17,07	0,3265	1,91	60	492	0,526	16,4	16,5	
17,07	0,4590	2,69	60	687	0,735	16,2	16,4	

Essigsäure und Schwefelwasserstoff vermischen sich, ohne daß merkliche Reaktion auftritt. Die Lösung war farblos und klar. Meßbare Leitfähigkeit konnte nicht kontrolliert werden. Da die gefundene Molekulardepression innerhalb des oben sichtbaren Konzentrationsintervalls konstant ist und etwa die Hälfte der mit Cymol und Toluol gefundenen Konstante beträgt, scheint Essigsäure in Schwefelwasserstoff als Doppelmolekül gelöst zu sein.

Schwefelwasserstoff und Benzophenon.

$t = -82{,}9$. Tabelle 36. 1 mm = 0,00107°.

L	g	g in 100 l	M	mm	Δ	K	K_1	μ
17,07	0,0832	0,61	182	154	0,165	61,6	61,6	nicht meßbar
17,07	0,1870	1,10	182	334	0,357	57,5	59,5	
17,07	0,3010	1,76	182	458	0,490	36,2	50,6	
17,07	0,4135	2,42	182	599	0,641	41,7	48,0	
17,07	0,4905	2,87	182	686	0,734	37,6	46,4	

Die Lösung war farblos und klar. Die Vereinigung geschah ohne besondere Reaktion; das Benzophenon löste sich sehr leicht. Merkwürdig ist, daß die in Tabelle 36 angegebenen Werte für die Molekulardepression zunächst um die Hälfte des Wertes der Konstante größer sind, und daß mit Zunahme der Konzentration die Molekulardepression sich der normalen Konstante nähert. Da die Leitfähigkeit auch hier wieder nicht meßbar war, so kann die Abweichung nicht auf Ionisation zurückgeführt werden.

Schwefelwasserstoff und Benzoesäure.

0,1312 g Benzoesäure wurden in kleinen Stücken in 17,07 g flüssigen Schwefelwasserstoff eingetragen. Die Flüssigkeit trübte sich bald, nachdem die einzelnen Stücke durch den Rührer noch zerkleinert worden waren. Es gelang nicht die Benzoesäure in Lösung zu bringen, trotzdem der Schwefelwasserstoff bis nahe an den Siedepunkt (—64°) erwärmt wurde. Die Lösung wurde durch die Benzoesäure nicht gefärbt.

Maximaldepression von Benzoesäure in Schwefelwasserstoff hervorgerufen.

Der gefundenen Maximaldepression von 0,054° würde bei normalem Benzoesäuremolekül ein Gehalt von 0,0017 g Benzoesäure in 100 g Schwefelwasserstoff entsprechen, bei der wahrscheinlicheren Assoziation zu Doppelmolekülen = 0,0034 g.

Schwefelwasserstoff und Thymol.

$t = -82{,}9$. Tabelle 37. 1 mm = 0,00107°.

L	g	g in 100 l	M	mm	Δ	K	K_1	μ
17,07	0,0300	0,18	150	52	0,056	47,9	47,9	nicht meßbar
17,07	0,0980	0,57	150	139	0,149	35,1	39,0	
17,07	0,1670	1,23	150	240	0,257	40,2	39,5	
17,07	0,2335	1,37	150	343	0,367	42,4	40,3	

Thymol löste sich sehr leicht in Schwefelwasserstoff und gab eine farblose klare Lösung. Die gefundene Molekulardepression war ebenso groß wie die normale Konstante; Thymol zeigt also normales Molekulargewicht in Schwefelwasserstoff, zumal auch meßbare Leitfähigkeit, wie aus Tabelle 37 ersichtlich ist, nicht auftrat.

Schwefelwasserstoff und Wasser.

Wurde Wasser in Schwefelwasserstoff gebracht, so bildeten sich ohne heftige Reaktion Eisklümpchen, die, ohne sich zu lösen, in der Flüssigkeit herumschwammen. Auch Leitfähig-

keit trat infolge der Zugabe von Wasser nicht auf. Selbst in siedendem Schwefelwasserstoff war das zugefügte Wasser nicht löslich. Eine Gefrierpunktsbestimmung ergab, daß durch Wasser keine Gefrierpunktsdepression hervorgerufen wird. Es wird daraus gefolgert werden können, daß hier weder Hydratbildung noch Lösung eintritt.

Um die Reaktionsfähigkeit des flüssigen Schwefelwasserstoffes noch weiterhin zu charakterisieren, wurden noch die folgenden Versuche ausgeführt.

Schwefelwasserstoff und Silber.

Silber in Form von Silberfolie in flüssigen Schwefelwasserstoff gebracht, verändert sich nicht im geringsten. Auch hier konnte weder Leitfähigkeit noch Gefrierpunktserniedrigung gemessen werden.

Schwefelwasserstoff und basisches Bleikarbonat.

Wurde dagegen Bleiweiß in Schwefelwasserstoff eingetragen, so färbte sich dasselbe sofort schwarz, löste sich jedoch nicht, wie eine Gefrierpunktsbestimmung ergab. Die Leitfähigkeit nahm hierbei einen erheblichen Wert an.

Schwefelwasserstoff und Schwefel.

Intosh und seine Mitarbeiter[1]) geben an, daß flüssiger Schwefelwasserstoff löslich sei. Bei Vorversuchen über die Löslichkeit von Stoffen in Schwefelwasserstoff wurde sublimierter Schwefel als unlöslich in demselben gefunden. Der Versuch wurde mit präzipitiertem Schwefel wiederholt, doch auch dieser wurde nicht gelöst. Leitfähigkeit und Gefrierpunktsdepression waren nicht meßbar.

Latente Schmelzwärme.

Da die Konstante $K = 38{,}3$ bestimmt worden ist, läßt sich die latente Schmelzwärme nach der van't Hoffschen Formel berechnen $W = 18{,}8$.

[1]) loc. cit.

Zusammenstellung der bei Schwefelwasserstoff und den Halogenwasserstoffen erhaltenen Resultate.

Die Kohlenwasserstoffe Cymol und Toluol gaben in keiner der Flüssigkeiten leitende Lösungen. Man ist also berechtigt, da wohl auch Polymerisierung dieser Stoffe in der Lösung kaum anzunehmen ist, die gefundenen Molekulardepressionen als Werte für die kryoskopische Konstante des betreffenden Lösungsmittels anzusehen, zumal die für verschiedene Konzentrationen berechneten Werte genügende Konstanz aufweisen.

Auch bei den übrigen Lösungen in Schwefelwasserstoff liegen die Verhältnisse relativ einfach. Da hier in keinem der untersuchten Fälle (molekulare) Leitfähigkeit der Lösungen festgestellt werden konnte, so können ohne weiteres aus den gefundenen Molekulardepressionen Schlüsse auf die Molekülgröße der gelösten Stoffe gezogen werden. Mit Ausnahme von Essigsäure und Äthylalkohol liefern die untersuchten Substanzen dieselben Konstanten wie die Kohlenwasserstoffe, sind also mit ihrem Formelgewicht gelöst. Die Versuche mit Essigsäure (Molekulardepression konstant und nur halb so groß als die normale) und Äthylalkohol (Molekulardepression mit wachsender Konzentration sich immer mehr von dem Normalwert entfernend) charakterisieren den Schwefelwasserstoff als ein Lösungsmittel von geringer assoziierender Kraft.

Bei den Halogenwasserstoffsäuren, bei denen die gelösten Stoffe mit Ausnahme der besprochenen Kohlenwasserstoffe ein Auftreten bezw. eine beträchtliche Zunahme der Leitfähigkeit der Lösungen bringen, liegen die Verhältnisse offenbar

komplizierter, denn in solchen Lösungsmitteln haben wir nach den herrschenden Anschauungen Bruchteile der Moleküle der gelösten Stoffe in Form von Ionen anzunehmen. Besonders auffallend ist, daß entgegen dem Verhalten der Elektrolyte in wässrigen Lösungen die Molekularleitfähigkeit der organischen Substanzen in den Halogenwasserstoffen mit der einzigen Ausnahme von Alkohol in Chlorwasserstoff mit der Verdünnung ab- statt zunimmt.

In der nachfolgenden Tabelle seien die bestimmten Gefrierkonstanten und die daraus berechneten latenten Schmelzwärmen der Halogenwasserstoffsäuren und des Schwefelwasserstoffs im Zusammenhang angegeben:

	Konstante	Latente Schmelzwärme
Jodwasserstoff	202,6	4,1
Bromwasserstoff	94,1	7,4
Chlorwasserstoff	49,9	10,3
Schwefelwasserstoff	38,3	18,8

Betreffs der Leitfähigkeiten der Lösungen hat sich ergeben, daß die der gelösten Stoffe in Chlorwasserstoff am größten waren, dann folgten Bromwasserstoff, Jodwasserstoff und schließlich Schwefelwasserstoff. In letzterem gab, wie schon ausgeführt, keiner der gelösten Stoffe meßbare Leitfähigkeit.

Vergleicht man die Leitfähigkeiten der Lösungen, die ja nach den herrschenden Anschauungen als ein annäherndes Maß der Ionisierung der gelösten Stoffe in dem Lösungsmittel wird betrachtet werden können, bezüglich der gelösten Stoffe, so ist darüber folgendes zu bemerken:

Am größten waren die Leitfähigkeiten, die mit Thymol als gelösten Stoff erhalten wurden, dann folgten Benzophenon, Essigsäure, Benzoesäure und zuletzt Alkohol. Die Leitfähigkeit wurde festgestellt: für Thymol bei Chlor- und Bromwasserstoff. In Jodwasserstoff wurde Thymol nicht untersucht.

Für Benzophenon bei den drei Halogenwasserstoffsäuren.

Für Essigsäure bei Chlor- und Bromwasserstoff; die geringe Menge Essigsäure, die in Jodwasserstoff löslich zu sein scheint, bedingt keine meßbare Leitfähigkeit der Lösung.

Für Benzoesäure bei Chlor- und Bromwasserstoff. In Jodwasserstoff löst sich Benzoesäure nicht mehr.

Für Alkohol bei Chlorwasserstoff.

Die Lösungen von Alkohol in Bromwasserstoff lieferten keine leitende Lösung mehr. Die bei höheren Konzentrationen beobachtete geringe Leitfähigkeit, die Alkohol in Jodwasserstoff hervorrief, kann durch die immer in den Lösungen vorhandenen geringen Mengen gebundenen Jods (Gelbfärbung) verursacht sein.

Mit Hilfe der zur Verfügung stehenden Widerstände konnte nur die spezifische Leitfähigkeit beim Chlorwasserstoff als reinem Lösungsmittel bestimmt werden. Bei den anderen Lösungsmitteln war die spezifische Leitfähigkeit so klein, daß sie mit den zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln nicht bestimmt werden konnte. Jedenfalls waren aber die spezifischen Leitfähigkeiten kleiner als $0{,}2 \cdot 10^{-6}$ (vgl. S. 36) und von derselben Größenordnung, wie sie von Intosh[1]) festgestellt wurden.

Dieselbe Reihenfolge der Lösungsmittel wie bezüglich der Leitfähigkeit ergibt sich bezüglich der Löslichkeit der untersuchten Stoffe, mit der Ausnahme, daß Jodwasserstoff als trägstes Lösungsmittel noch hinter Schwefelwasserstoff zu stehen kommt.

Über die einzelnen Stoffe bezüglich ihrer Lösungsfähigkeit sei folgendes hervorgehoben:

Toluol, Cymol, Benzophenon, Thymol, Alkohol waren in allen Lösungsmitteln leicht löslich.

Benzoesäure war in Schwefelwasserstoff wenig löslich, in Jodwasserstoff völlig unlöslich; Essigsäure, die in Schwefelwasserstoff sehr leicht löslich war, war in Jodwasserstoff nur bis 0,13% löslich.

Farbänderungen der Lösungen traten am deutlichsten bei Jodwasserstoff auf. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen,

[1]) loc. cit.

daß das in dem flüssigen Halogenwasserstoff enthaltene freie Jod in der Hauptsache diese Farbänderung bedingt (Übergang aus dem freien in den gebundenen Zustand). Chlorwasserstoff zeigte nur in einem Falle Farbänderung: beim Lösen von Thymol. Die Lösungen von Stoffen in Bromwasserstoff und Schwefelwasserstoff (mit Ausnahme von Jod und Brom in Bromwasserstoff) waren alle farblos.

Obwohl die Farbänderungen beim Jodwasserstoff am größten waren, traten doch nie heftige Reaktionen von zu lösendem Stoff und Lösungsmittel auf. Besonders heftig verliefen die Reaktionen von Alkohol mit Chlor- und Bromwasserstoff, von Wasser und Benzophenon mit Chlorwasserstoff.

Der anomale Gang der molekularen Leitfähigkeit.

In den oben beschriebenen Versuchen wurde im Gegensatz zur elektrolytischen Dissoziationstheorie bei den Halogenwasserstoffsäuren eine Abnahme der molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung festgestellt. Steele[1]) und seine Mitarbeiter, welche die gleiche Anomalität bei den Halogenwasserstoffsäuren fanden, haben eine Erklärung gegeben, die auch für die vorliegenden Versuche als Deutung anzunehmen ist. Sie haben zu zeigen versucht, daß sich das anomale Verhalten von Lösungen in den von ihnen geprüften Lösungsmitteln durch die Arrhenius'sche Theorie und das Verdünnungsgesetz von Ostwald erklären lasse. Sie machten dabei die Annahme, daß der ursprünglich aufgelöste Stoff, wenn er selbst unfähig ist elektrolytische Dissoziation zu erleiden, sich entweder polymerisiert, oder sich mit dem Lösungsmittel vereint, um eine Verbindung zu bilden, die mehr als ein Molekül des gelösten Stoffes enthält, und daß dann sich je nachdem das Polymere oder die Verbindung als Elektrolyt verhält. Unter diesen Bedingungen müsse mit Konzentrationszunahme eine scheinbare Zunahme der molekularen Leitfähigkeit zu erwarten sein, obgleich der event. durch Vereinigung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff entstehende Elektrolyt eine Leitfähigkeit besitze, die genau wie in wässrigen Lösungen mit der Verdünnung zunimmt.

Es kann mit dieser Auffassung in Einklang gebracht werden, daß die Molekulardepression in den meisten Fällen zu kleine Werte aufweist, also auf komplexe Moleküle schließen

[1]) loc. cit.

läßt; daß ferner die Molekulardepression sinkt, auch wenn eine Zunahme der molekularen Leitfähigkeit zu konstatieren ist, wenn man nur annimmt, daß die Bildung der Ionen-liefernden Komplexe in höherem Maße eintritt, als der Zerfall in Ionen.

Weitere Folgerungen über die Konstitution dieser Lösungen wird man jedoch auf Grund dieser infolge der experimentellen Schwierigkeiten immerhin rohen Versuchsdaten nicht ziehen dürfen, weshalb an dieser Stelle nur noch eine systematische Zusammenstellung der Ergebnisse, wie sie die vorher mitgeteilten Tabellen liefern, gegeben sei.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode ausgearbeitet, welche gestattet molekulare Gefrierpunktserniedrigungen bei tiefen Temperaturen zu bestimmen, bei denen die gewöhnlichen Beckmannthermometer nicht mehr anwendbar sind.

2. Bei der Prüfung der bisher für diese Zwecke benutzten Pentanthermometer ergab sich, daß dieselben zu Molekulargewichtsbestimmungen bei tiefen Temperaturen wenig geeignet waren. Bezüglich der Gründe sei auf das früher Dargelegte verwiesen.

3. Die angewendete Methode bestand darin, daß Temperaturmessungen durch elektrische Widerstandsmessungen unter Anwendung der Kompensationsmethode mit einem d'Arsonvalschen Galvanometer als Nullinstrument und einem Platinwiderstandsthermometer ausgeführt wurden.

4. Mit Hilfe dieses Platinwiderstandsthermometers wurden zunächst die folgenden kryoskopischen Konstanten ermittelt bezw. bestätigt:

	Konstante
Tetrachlorkohlenstoff	= 298,0
Pyridin	= 49,7
Chloroform	= 46,8
Äther	= 17,9.

5. a) Die Molekulargröße des Jods wurde in gefrierendem Pyridin als J_2 gefunden.

b) Tannin ist in Pyridin bei dessem Gefrierpunkt nicht löslich, läßt sich daher nicht bestimmen.

6. a) Jod ist in gefrierendem Chloroform nur in geringem Maße löslich, sodaß eine Molekulargewichtsbestimmung nicht

ausgeführt werden konnte. Die Maximaldepression betrug 0,003° bei 0,0164 g Jod in 100 g Chloroform.

b) Alkohol ist sehr stark assoziiert in Chloroform.

c) Acetessigester zeigte in gefrierendem Chloroform normales Molekulargewicht.

7. Alkohol hat in gefrierendem Äther normales Molekulargewicht.

8. Die verflüssigten Halogenwasserstoffsäuren und Schwefelwasserstoff wurden bei ihren Gefrierpunkten untersucht. Es wurden die kryoskopischen Konstanten wie folgt gefunden:

	Konstante
Jodwasserstoff	= 202,6
Bromwasserstoff	= 94,1
Chlorwasserstoff	= 49,8
Schwefelwasserstoff	= 38,3.

9. a) Jod löst sich nur in so geringen Mengen in gefrierendem Jodwasserstoff, daß eine kryoskopische Bestimmung nicht stattfinden kann. Die Maximaldepression von 0,049° wird erreicht bei einem Mengenverhältnis von 0,0035 g in 100 g Jodwasserstoff.

b) Kampfer löst sich nicht in Jodwasserstoff.

c) Aceton ist nur wenig löslich in Jodwasserstoff. Eine Molekulargewichtsbestimmung ergibt, daß Aceton als Doppelmolekül in Jodwasserstoff gelöst ist.

d) Alkohol, Essigsäure, Benzophenon lösen sich in Jodwasserstoff und zeigen Neigung zur Assoziation.

e) Alkohol und Benzophenon zeigen molekulare Leitfähigkeit, die mit der Verdünnung abnimmt.

10. a) Thymol, Benzophenon, Alkohol, Essigsäure, Benzoesäure lösen sich in Bromwasserstoff. Mit Ausnahme von Benzoesäure sind diese Stoffe assoziiert und mit Ausnahme von Alkohol leiten die Lösungen dieser Stoffe in Bromwasserstoff den Strom, und zwar nimmt die molekulare Leitfähigkeit mit der Verdünnung ab.

b) Jod ist nur wenig löslich in Bromwasserstoff, sodaß von einer kryoskopischen Bestimmung abgesehen wurde.

c) Dasselbe gilt von Brom.

11. a) Benzophenon, Benzoesäure, Alkohol, Essigsäure und Thymol sind leicht löslich in Chlorwasserstoff. Alle diese Stoffe haben das Bestreben, sich in Lösung mehr oder weniger zu assoziieren. Die Lösungen leiten alle den Strom. Die molekulare Leitfähigkeit zeigt anomalen Verlauf mit Ausnahme der Lösung von Alkohol in Chlorwasserstoff.

b) Jod löst sich nicht in Chlorwasserstoff.

c) Aluminium ist völlig unlöslich in Chlorwasserstoff.

d) Wasser ist ebenfalls unlöslich in Chlorwasserstoff.

e) Trockenes Ammoniak bildet mit trockenem flüssigen Chlorwasserstoff Chlorammonium; letzteres löst sich nicht in flüssigem Chlorwasserstoff.

12. a) Benzoesäure löst sich nicht in Schwefelwasserstoff.

b) Alkohol, Essigsäure, Benzophenon und Thymol sind löslich in Schwefelwasserstoff, Thymol und Benzophenon, haben normales Molekulargewicht in Schwefelwasserstoff, während Alkohol und Essigsäure assoziiert sind. Essigsäure ist in gefrierendem Schwefelwasserstoff als Doppelmolekül gelöst. Keine der Lösungen zeigt meßbare Leitfähigkeit.

c) Wasser ist unlöslich in Schwefelwasserstoff.

d) Silberfolie bleibt blank in flüssigem Schwefelwasserstoff.

e) Basisches Bleikarbonat färbt sich schwarz.

f) Schwefel ist unlöslich in Schwefelwasserstoff.

13. Zur Erklärung des anomalen Ganges der Leitfähigkeit der Lösungen organischer Stoffe in den flüssigen Halogenwasserstoffen kann die Auffassung von Steele dienen, daß die Leitfähigkeit aus der Dissoziation komplexer Moleküle herrührt, welche sich in der Lösung bilden.

Vita.

Ich, Max Niescher, evang.-lutherischer Konfession, wurde am 16. August 1886 als Sohn des Kaufmanns Franz Niescher in Chemnitz geboren. Den ersten Unterricht erhielt ich von Ostern 1893 bis 1898 in der höheren Bürgerschule zu Chemnitz und besuchte von Ostern 1898 bis Ostern 1903 die städtische Realschule ebendaselbst, die ich mit dem Zeugnis der Reife verließ. Von Ostern 1903 bis Michaelis 1906 weilte ich auf der Königlichen Gewerbeakademie in Chemnitz und erhielt deren Reifezeugnis. Dem Studium der Chemie widmete ich mich an den Universitäten zu Würzburg und Leipzig.

Das anorganische Verbandsexamen legte ich an der Universität Würzburg ab, das organische an der Universität Leipzig.

Druckfehler-Berichtigung.

Seite	29	Z. 6 v. u.	ist statt	2. 1,8	zu lesen	21,8.
„	36	„ 3 v. o.	„ „	$6{,}2 \cdot 10^{-6}$	„ „	$0{,}2 \cdot 10^{-6}$.
„	38	„ 26 v. o.	„ „	erstens	„ „	erstes.
„	40	„ 16, 17, 18 v. o.	„ „	C u. C_1	„ „	l u. l_1.
„	64	„ 17 v. o.	„ „	verwies	„ „	erwies.
„	69	„ 21 v. o.	muß es heißen: „daß Schwefel in flüssigem Schwefelwasserstoff löslich sei“.			